

537,268

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
17. Juni 2004 (17.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2004/050982 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: **D06P 1/52**,  
1/60, 1/08, 5/13

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/013463

(22) Internationales Anmeldedatum:  
28. November 2003 (28.11.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
102 56 618.6 3. Dezember 2002 (03.12.2002) DE  
102 61 190.4 20. Dezember 2002 (20.12.2002) DE  
103 21 396.1 12. Mai 2003 (12.05.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme  
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];  
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **BAUM, Pia** [DE/DE];  
Carl-Bosch-Ring 2, 67227 Frankenthal (DE). **KÜLZER**,  
**Nicola, Ulrike** [DE/DE]; Carolus-Vocke-Ring 58, 68259  
Mannheim (DE). **FUNKE, Frank** [DE/DE]; Neustädter  
Ring 96, 67067 Ludwigshafen (DE). **BASTIAN, An-**  
**dreas** [DE/DE]; Hauptstr.23, 66919 Schauerberg (DE).  
**RINGELSBACHER, Markus** [DE/DE]; Dresdener  
Str.15, 67098 Bad Dürkheim (DE). **HESSLER, Heinz**  
[DE/DE]; Leistädter Str.1, 67227 Frankenthal (DE).  
**REUTHER, Gerhard** [DE/DE]; Hermann-Löns-Str.8,  
67256 Weisenheim (DE). **KONRAD, Rouven** [DE/DE];  
Langgasse 46, 67591 Mörsstadt (DE). **CARNAHAN,**  
**James, David** [GB/DE]; Buchenweg 24, 67150  
Niederkirchen (DE). **SIEMENSMEYER, Karl** [DE/DE];

Erich-Heckel-Str.1, 67227 Frankenthal (DE). **POT-**  
**THOFF-KARL, Birgit** [DE/DE]; Grünerstr.7, 67061  
Ludwigshafen (DE). **SCHNEIDER, Tanja** [DE/DE];  
Nibelungenstr. 40, 64625 Bensheim (DE). **MÜLLER,**  
**Johann** [DE/DE]; Zum Gerems 9, 67551 Worms (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF AKTIENGE-**  
**SELLSCHAFT**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT,  
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN,  
CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH,  
PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM,  
ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ,  
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC,  
NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD,  
TG).

**Veröffentlicht:**

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden  
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen  
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: USE OF COPOLYMERS AS AUXILIARIES FOR DYEING AND PRINTING TEXTILES

(54) Bezeichnung: VERWENDUNG VON COPOLYMERISATEN ALS HILFSMITTEL FÜR DIE TEXTILFÄRBEREI UND  
DEN TEXTILDRUCK

(57) Abstract: The invention relates to the use of copolymers, which contain 2 polymerised monoethylenically unsaturated  
monomers B1 and B2, B1 and B2 comprising respectively at least one heterocyclic compound containing nitrogen, as auxiliaries  
for dyeing and printing textiles.

(57) Zusammenfassung: Verwendung von Copolymerisaten, die mindestens 2 monoethylenisch ungesättigte Monomere B1 und  
B2 einpolymerisiert enthalten, wobei B1 und B2 jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten, als Hilfsmittel  
für die Textilfärberei und den Textildruck.

WO 2004/050982 A1

Verwendung von Copolymerisaten als Hilfsmittel für die Textilfärberei und den Textildruck

## Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung die Verwendung von Copolymerisaten, die mindestens 2 monoethylenisch ungesättigte Monomere B1 und B2 einpolymerisiert enthalten, wobei B1 und B2 jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten, als Hilfsmittel für die Textilfärberei und den Textildruck.

10

In der modernen Textilfärberei werden üblicherweise neben Farbmitteln auch Hilfsmittel für die Textilfärberei verwendet. Gewünschte Effekte von Hilfsmitteln für die Textilfärberei sind beispielsweise die Entfernung unerwünschter Färbungen. Andere Hilfsmittel für die Textilfärberei sorgen unter anderem für besonders gute und gleichmäßige Färbung und/oder eine gute Auszeichnung der Farbmittel.

15

Besondere Beispiele für Hilfsmittel für die Textilfärberei sind dem Fachmann als Egalisiermittel bekannt. Andere besondere Beispiele für Hilfsmittel für die Textilfärberei sind dem Fachmann als Abziehmittel bekannt. Andere besondere Beispiele für Hilfsmittel für die Textilfärberei sind dem Fachmann als Nachseifmittel bekannt.

20

Textilien – beispielsweise natürliche und synthetische Textilien – sind häufig nicht absolut homogen in ihrer Zusammensetzung, sondern besitzen über die Länge der Fäden unterschiedliche Zusammensetzung oder Dicke. Das kann zur Folge haben, dass das Textil nach der Färbung stärker und schwächer gefärbte Stellen aufweist, was im Allgemeinen unerwünscht ist. Zur Erzielung einer gleichmäßigen Färbung verwendet man beispielsweise Egalisiermittel. Darunter werden solche Mittel verstanden, die eine gleichmäßige Färbung über die Fläche des zu färbenden Textils und speziell über die Länge des Fadens verteilt hervorrufen. Aus dem Stand der Technik sind Ölsulfonate, Fettalkoholsulfonate, Fettsäure-Kondensationsprodukte, Alkyl- und Alkylarylpolyglykol-ether als Egalisiermittel bekannt.

25

30

Weiterhin beeinflussen Egalisiermittel das Färbeverhalten der Farbstoffe, insbesondere das Aufziehverhalten. Sehr faseraffine Farbstoffe sollen länger in der Flotte zurückgehalten werden und leichter auf der Faser migrieren. Es ist erwünscht, dass Egalisiermittel dadurch zu gleichmäßigeren („egalieren“) Färbungen führen.

35

Bekannt sind bisher Egalisiermittel auf Basis von Polyvinylpyrrolidon, s. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (5. Auflage) Band A26, Seite 291, linke Spalte. Weitere handelsübliche Egalisiermittel sind Kondensate aus Adipinsäure und Aminen wie beispielsweise

40

$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$  oder  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$ . Die anwendungstechnischen Eigenschaften derartiger herkömmlicher Egalisiermittel, beispielsweise als Egalisiermittel für die Egalisierung von Küpen-, Direkt-, Reaktiv- oder Schwefelfarbstoffen, lassen sich jedoch noch verbessern.

5

Unter Abziehmitteln versteht man im Allgemeinen solche Mittel, die sich zur Beseitigung von beispielsweise Färbungen, Bedruckungen und Imprägnierungen durch Wiederablösen, Verändern oder Zerstören eines Farbstoffs eignen. Ein besonders wichtiges Einsatzgebiet für Abziehmittel ist die Reparatur von Fehlfärbungen. Dabei wird  
10 Farbstoff auf Fehlfärbungen aufgehellt, damit die Fehlfärbung neu überfärbt werden kann.

Abziehmittel sind auch als Komponente von Ätzdruckpasten bekannt. Diese werden zur Entfernung bestimmter Farben im Ätzdruck verwendet. Im Ätzdruck wird eine Farbe  
15 in der Regel vollflächig gedruckt. Danach wird mit einer nachfolgenden Farbe überdruckt. Die nachfolgende Farbe wird dann mit Hilfe einer Ätzdruckpaste stellenweise wieder entfernt.

Bisher bekannte Abziehmittel lassen sich jedoch in ihren anwendungstechnischen Eigenschaften noch verbessern.  
20

Zum Abschluss des Färbeprozesses und vor der Vermarktung werden mit Hilfe von Reaktivfarbstoffen, Direktfarbstoffen oder Küpenfarbstoffen gefärbte Textilien üblicherweise nachgereinigt, um den auf der Faser verbliebenen, nicht fixierten Farbstoff zu  
25 entfernen, um ein ausreichendes Echtheitsniveau zu erreichen. Üblicherweise werden dazu mindestens ein Seifbad und mehrere Spül- und Neutralisationsbäder verwendet. Das Ergebnis der Nachreinigung wird dabei von den im Färbebad vorhandenen Chemikalien beeinflusst, insbesondere der Salzfracht. Im Seifbad setzt man zur Nachreinigung eine Verbindung ein, die den Farbstoff oder Zersetzungsprodukte des Farbstoffs  
30 dispergiert und die allgemein als Nachseifmittel bezeichnet wird. Die bekannten Nachseifmittel zeigen Nachteile, bei vielen bekannten Nachseifmitteln stellt man eine ungenügende Wirkung insbesondere in Gegenwart von Salzen wie z.B. Glaubersalz und/oder Natriumchlorid im Seifbad fest. Weiterhin müssen die bekannten Nachseifmittel bei hohen Temperaturen, d.h. um 98°C, eingesetzt werden. Auch die Wirkung der  
35 als Nachseifmittel eingesetzten Polyacrylsäuren und Polyvinylpyrrolidone lässt sich noch verbessern.

Es bestand also die Aufgabe, ein verbessertes Verfahren zur Nachreinigung von mit Reaktivfarbstoffen, Direktfarbstoffen oder Küpenfarbstoffen gefärbten Textilien, die im  
40 Folgenden auch als gefärbte Textilien bezeichnet werden, bereit zu stellen. Weiterhin

bestand die Aufgabe, Nachseifmittel mit verbesserter Wirkung bei der Nachreinigung von gefärbten Textilien bereit zu stellen, die speziell bei erhöhter Konzentration von Salzen im Seifbad wirken.

- 5 Auch zum Abschluss des Textildruckprozesses und vor der Vermarktung werden mit Hilfe von Reaktivfarbstoffen, Direktfarbstoffen oder Küpenfarbstoffen bedruckte Textilien üblicherweise nachgereinigt, um auf der Faser verbliebenen, nicht fixierten Farbstoff zu entfernen, um ein ausreichendes Echtheitsniveau zu erreichen. Üblicherweise werden dazu mindestens ein Seifbad und mehrere Spül- und Neutralisationsbäder  
10 verwendet. Das Ergebnis der Nachreinigung wird dabei von den im Textildruck eingesetzten Chemikalien beeinflusst, insbesondere der Salzfracht. Im Seifbad setzt man zur Nachreinigung eine Verbindung ein, die den Farbstoff oder Zersetzungsprodukte des Farbstoffs dispergiert und die allgemein als Nachseifmittel bezeichnet wird. Die bekannten Nachseifmittel zeigen Nachteile, bei vielen bekannten Nachseifmitteln stellt  
15 man eine ungenügende Wirkung insbesondere in Gegenwart von Salzen wie z.B. Glaubersalz und/oder Natriumchlorid im Seifbad fest. Weiterhin müssen die bekannten Nachseifmittel bei hohen Temperaturen, d.h. um 98°C, eingesetzt werden. Auch die Wirkung der als Nachseifmittel eingesetzten Polyacrylsäuren und Polyvinylpyrrolidone lässt sich noch verbessern.

- 20 Es bestand also die Aufgabe, ein verbessertes Verfahren zur Nachreinigung von mit Reaktivfarbstoffen, Direktfarbstoffen oder Küpenfarbstoffen bedruckten Textilien, die im Folgenden auch als bedruckte Textilien bezeichnet werden, bereit zu stellen. Weiterhin bestand die Aufgabe, Nachseifmittel mit verbesserter Wirkung bei der Nachreinigung  
25 von bedruckten Textilien bereit zu stellen, die speziell bei erhöhter Konzentration von Salzen im Seifbad wirken.

- Demgemäß wurde die eingangs definierten Hilfsmittel für die Textilfärberei und den Textildruck gefunden.

- 30 Unter Textil bzw. Textilien sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Textilfasern, textile Halb- und Fertigfabrikate und daraus hergestellte Fertigwaren zu verstehen, die neben Textilien für die Bekleidungsindustrie beispielsweise auch Teppiche und andere Heimtextilien sowie technischen Zwecken dienende textile Gebilde umfassen. Dazu  
35 gehören auch ungeformte Gebilde wie beispielsweise Flocken, linienförmige Gebilde wie Bindfäden, Fäden, Garne, Leinen, Schnüre, Seile, Zwirne sowie Körpergebilde wie beispielsweise Filze, Gewebe, Vliesstoffe und Watten. Die Textilien können natürlichen Ursprungs sein, beispielsweise Baumwolle, Wolle oder Flachs, oder synthetisch, beispielsweise Polyamid.

- 40

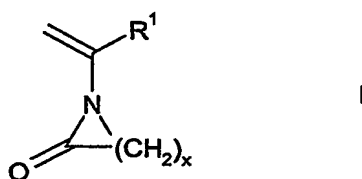
In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind in den erfindungsgemäßen Hilfsmitteln für die Textilfärberei und den Textildruck verwendeten Copolymerisate, die im Folgenden auch als erfindungsgemäß verwendete Copolymerisate bezeichnet werden, dadurch gekennzeichnet, dass sie mindestens 2 monoethylenisch ungesättigte

5 Monomere B1 und B2 einpolymerisiert enthalten, die jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten.

Bei den erfindungsgemäß verwendeten Copolymeren kann es sich um statistische Copolymere, Blockcopolymere oder Pfropfpolymerisate handeln.

10

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäß verwendeten Copolymerisate als Monomer B1 vorzugsweise mindestens ein cyclisches Amid der allgemeinen Formel I



15

einpolymerisiert, wobei in Formel I die Variablen folgende Bedeutung haben:

x ist eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 6

20 R<sup>1</sup> Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl.

Im einzelnen seien als einpolymerisiertes Monomer B1 beispielsweise N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyl-δ-valerolactam und N-Vinyl-ε-caprolactam genannt, wobei  
25 N-Vinylpyrrolidon bevorzugt ist.

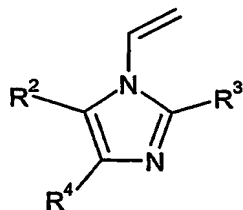
In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die erfindungsgemäß verwendeten Copolymerisate mindestens ein Monomer B2 einpolymerisiert, das einen stickstoffhaltigen Heterocyclus, ausgewählt aus der Gruppe der Pyrrole, Pyrrolidine, Pyridine, Chinoline, Isochinoline, Purine, Pyrazole, Imidazole, Triazole, Tetrazole, Indolizine, Pyridazine, Pyrimidine, Pyrazine, Indole, Isoindole, Oxazole, Oxazolidone, Oxazolidine, Morpholine, Piperazine, Piperidine, Isoxazole, Thiazole, Isothiazole, Indoxyle, Isatine, Dioxindole und Hydanthoine und deren Derivaten, z.B. Barbitursäure und Uracil und deren Derivate, enthält.

35

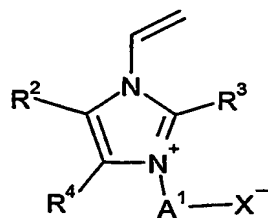
Bevorzugte Heterocyclen sind dabei Imidazole, Pyridine und Pyridin-N-oxide, wobei Imidazole besonders bevorzugt sind.

Beispiele für besonders geeignete Comonomere B2 sind N-Vinylimidazole, Alkylvinylimidazole, insbesondere Methylvinylimidazole wie 1-Vinyl-2-methylimidazol, 3-Vinylimidazol-N-oxid, 2- und 4-Vinylpyridine, 2- und 4-Vinylpyridin-N-oxide sowie betainische Derivate und Quaternisierungsprodukte dieser Monomere.

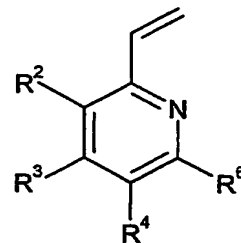
Ganz besonders bevorzugte einpolymerisierte Comonomere B2 sind N-Vinylimidazole der allgemeinen Formel II a, betainische N-Vinylimidazole der allgemeinen Formel II b, 2- und 4-Vinylpyridine der allgemeinen Formel II c und II d sowie betainische 2- und 4-Vinylpyridine der allgemeinen Formel II e und II f



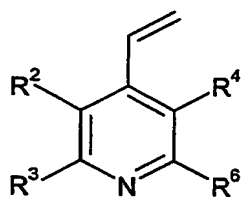
II a



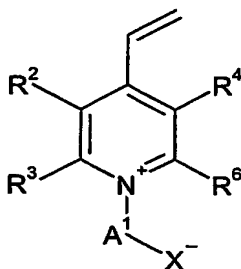
II b



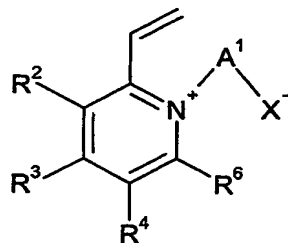
II c



II d



II e



II f

15

in denen die Variablen folgende Bedeutung haben:

$R^2, R^3, R^4, R^6$  unabhängig voneinander Wasserstoff,  $C_1$ - $C_4$ -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl; oder Phenyl, vorzugsweise Wasserstoff;

20

- A<sup>1</sup>** C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylen, beispielsweise -CH<sub>2</sub>-, -CH(CH<sub>3</sub>)-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylen; insbesondere -CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>- oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>.
- 5 **X<sup>-</sup>** -SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, -COO<sup>-</sup>, -OPO(OH)O<sup>-</sup>, -OPO(OR<sup>5</sup>)O<sup>-</sup> oder -PO(OH)O<sup>-</sup>;
- R<sup>5</sup>** C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethyl-propyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl; besonders bevorzugt C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl.
- 10

Beispiele für insbesondere bevorzugte betainische einpolymerisierte Monomere B2 sind Monomere der Formeln II b, II e und II f, in denen die Gruppierung A<sup>1</sup> - X<sup>-</sup> für -CH<sub>2</sub>-COO<sup>-</sup>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> oder -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup> steht und die übrigen Variablen jeweils für Wasserstoff.

15

Es eignen sich auch Vinylimidazole und Vinylpyridine als einpolymerisierte Monomere B2, die vor oder nach der Polymerisation quaternisiert wurden.

20

Die Quaternisierung kann insbesondere mit Alkylierungsmitteln wie Alkylhalogeniden, die in der Regel 1 bis 24 C-Atome im Alkylrest aufweisen, oder Dialkylsulfaten, die im allgemeinen Alkylreste mit 1 bis 10 C-Atomen enthalten, vorgenommen werden. Beispiele für geeignete Alkylierungsmittel aus diesen Gruppen sind Methylchlorid, Methylbromid, Methyljodid, Ethylchlorid, Ethylbromid, Propylchlorid, Hexylchlorid, Dodecylchlorid und Laurylchlorid sowie Dimethylsulfat und Diethylsulfat. Weitere geeignete Alkylierungsmittel sind z.B.: Benzylhalogenide, insbesondere Benzylchlorid und Benzylbromid; Chloressigsäure; Fluorschwefelsäuremethylester; Diazomethan; Oxoniumverbindungen, wie Trimethyloxoniumtetrafluoroborat; Alkylenoxide, wie Ethylenoxid, Propylenoxid und Glycidol, die in Gegenwart von Säuren zum Einsatz kommen; kationische Epichlorhydrine. Bevorzugte Quaternisierungsmittel sind Methylchlorid, Dimethylsulfat und Diethylsulfat.

25

30

Beispiele für besonders geeignete einpolymerisierte quaternisierte Monomere B2 sind 1-Methyl-3-vinylimidazoliummethosulfat und -methochlorid.

35

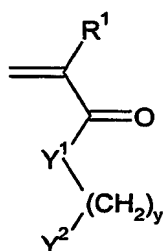
Das Gewichtsverhältnis der einpolymerisierten Monomere B1 und B2 beträgt in der Regel 99:1 bis 1:99, bevorzugt 90:10 bis 30:70, besonders bevorzugt 90:10 bis 50:50, ganz besonders bevorzugt 80:20 bis 50:50 und insbesondere 80:20 bis 60:40.

40

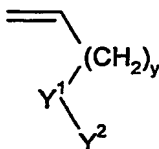
- Die erfindungsgemäß verwendeten Copolymerisate können ein oder mehrere weitere Monomere B3 einpolymerisiert enthalten, beispielsweise carboxylgruppenhaltige monoethylenisch ungesättigte Monomere, beispielsweise C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren und deren Derivate wie Salze, Ester, Amide und Anhydride. Beispielhaft seien genannt:

- Säuren und ihre Salze wie beispielsweise (Meth)-acrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure und die jeweiligen Alkali- oder Ammoniumsalze;  
 Anhydride wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid;  
 10 Ester wie beispielsweise (Meth)-acrylsäuremethylester, (Meth)-acrylsäureethylester, (Meth)-acrylsäure-n-butylester, Dimethylmaleat, Diethylmaleat, Dimethylfumarat, Diethylfumarat, Di-n-butylfumarat,

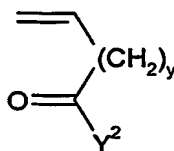
- Weitere Beispiele für B3 sind Vinylacetat und Vinylpropionat sowie ethylenisch ungesättigte Verbindungen der allgemeinen Formel III a bis III d,



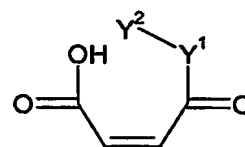
III a



III b



III c



III d

wobei die Formeln wie folgt definiert sind:

- 20 R<sup>1</sup> ist wie oben definiert,  
 Y<sup>1</sup> ist gewählt aus Sauerstoff oder NH,  
 y ist eine ganze Zahl, gewählt aus 1 oder 0,  
 Y<sup>2</sup> [A<sup>2</sup>-O]<sub>s</sub>-[A<sup>3</sup>-O]<sub>u</sub>-[A<sup>4</sup>-O]<sub>v</sub>-R<sup>8</sup>
- 25 A<sup>2</sup> bis A<sup>4</sup> gleich oder verschieden und unabhängig voneinander -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)-, -CH<sub>2</sub>-CHOR<sup>10</sup>-CH<sub>2</sub>-;
- R<sup>8</sup> Wasserstoff, Amino-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkyl, wobei es sich um eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe handeln kann, beispielsweise
- 30 -CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-NH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-NHCH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -NHCH<sub>3</sub>, -N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>;  
 C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkyl; R<sup>9</sup>-CO-, R<sup>9</sup>-NH-CO-;

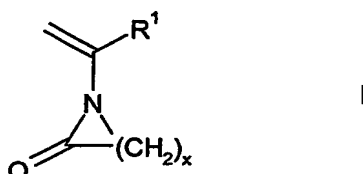
- $R^9$   $C_1$ - $C_{24}$ -Alkyl;
- $R^{10}$  Wasserstoff,  $C_1$ - $C_{24}$ -Alkyl,  $R^9$ -CO-;
- 5 s ganze Zahlen im Bereich von 0 bis 500;
- u gleich oder verschieden und ganze Zahlen im Bereich von jeweils 1 bis 5000;
- 10 v gleich oder verschieden und ganze Zahlen im Bereich von jeweils 0 bis 5000;
- w gleich oder verschieden und ganze Zahlen im Bereich von jeweils 0 bis 5000.
- 15 Die  $C_1$ - $C_{24}$ -Alkylreste in Formel III a bis III d können verzweigte oder unverzweigte  $C_1$ - $C_{24}$ -Alkylreste sein, wobei  $C_1$ - $C_{12}$ -Alkylreste bevorzugt und  $C_1$ - $C_6$ -Alkylreste besonders bevorzugt sind. Als Beispiele seien Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methylpropyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methylpentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Tri-methylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl,
- 20 n-Heptyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl und n-Eicosyl genannt.
- 25 In einer speziellen Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Verfahren dadurch gekennzeichnet, dass man als Copolymer im erfindungsgemäßen Verfahren ein oder mehrere Ppropfpolymerisate einsetzt.
- 30 Bevorzugt verwendete Ppropfcopolymerisate sind beispielsweise solche, die neben den Monomeren B1 und B2 auch solche Comonomere B3 einpolymerisiert enthalten, die den Formeln III a bis III d entsprechen.
- 35 In einer bevorzugten Ausführungsform verwendet man solche Ppropfpolymerisate, welche aufgebaut sind aus

einer polymeren Pfropfgrundlage A, die keine monoethylenisch ungesättigten Einheiten aufweist, und

- 5 polymeren Seitenketten B, gebildet aus Copolymeren von mindestens zwei monoethylenisch ungesättigten Monomeren B1 und B2, die jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten, und optional weiteren Comonomeren B3.

10 Die in der im Folgenden beschriebenen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendeten Pfropfpolymerisate, die kammartig aufgebaut sein können, können durch ihr Verhältnis von Seitenketten B zu polymerer Pfropfgrundlage A charakterisiert werden. Der Anteil der Seitenketten B an den Pfropfpolymerisaten kann größer als 35 Gew.-%, sein bezogen auf das Gesamt-Pfropfpolymerisat. Bevorzugt beträgt der Anteil 55 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 70 bis 90 Gew.-%.

15 Die Seitenketten B der Pfropfpolymerisate enthalten als Monomer B1 vorzugsweise mindestens ein cyclisches Amid der allgemeinen Formel I



einpolymerisiert, wobei in Formel I die Variablen wie oben definiert sind.

- 20 Im einzelnen seien als einpolymerisiertes Monomer B1 beispielsweise N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyl- $\delta$ -valerolactam und N-Vinyl- $\epsilon$ -caprolactam genannt, wobei N-Vinylpyrrolidon bevorzugt ist.

25 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten die Seitenketten B vorzugsweise mindestens ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer B2 einpolymerisiert, das einen stickstoffhaltigen Heterocyclus, ausgewählt aus der Gruppe der Pyrrole, Pyrrolidine, Pyridine, Chinoline, Isochinoline, Purine, Pyrazole, Imidazole, Triazole, Tetrazole, Indolizine, Pyridazine, Pyrimidine, Pyrazine, Indole, Isoindole, Oxazole, Oxazolidone, Oxazolidine, Morpholine, Piperazine, Piperidine, Isoxazole, Thiazole, Isothiazole, Indoxyle, Isatine, Dioxindole und Hydanthoine und deren Derivaten, z.B. Barbitursäure und Uracil und deren Derivate, enthält.

30

Bevorzugte Heterocyclen sind dabei Imidazole, Pyridine und Pyridin-N-oxide, wobei Imidazole besonders bevorzugt sind.

Beispiele für besonders geeignete Comonomere B2 sind N-Vinylimidazole, Alkylvinylimidazole, insbesondere Methylvinylimidazole wie 1-Vinyl-2-methylimidazol, 3-Vinylimidazol-N-oxid, 2- und 4-Vinylpyridine, 2- und 4-Vinylpyridin-N-oxide sowie betainische Derivate und Quaternisierungsprodukte dieser Monomere.

5

Ganz besonders bevorzugte einpolymerisierte Comonomere B2 sind N-Vinylimidazole der allgemeinen Formel II a, betainische N-Vinylimidazole der allgemeinen Formel II b, 2- und 4-Vinylpyridine der allgemeinen Formel II c und II d sowie betainische 2- und 4-Vinylpyridine der allgemeinen Formel II e und II f.

10

Beispiele für ganz besonders bevorzugte betainische einpolymerisierte Monomere B2 sind Monomere der Formeln II b, II e und II f, in denen die Gruppierung  $A^1 - X^-$  für  $-\text{CH}_2\text{-COO}^-$ ,  $-(\text{CH}_2)_2\text{-SO}_3^-$  oder  $-(\text{CH}_2)_3\text{-SO}_3^-$  steht und die übrigen Variablen jeweils für Wasserstoff.

15

Es eignen sich auch Vinylimidazole und Vinylpyridine als einpolymerisierte Monomere B2, die vor oder nach der Polymerisation quaternisiert wurden.

Die Quaternisierung kann insbesondere wie oben beschrieben vorgenommen werden.

20

Beispiele für besonders geeignete einpolymerisierte quaternisierte Monomere B2 sind 1-Methyl-3-vinylimidazoliummethosulfat und -methoclorid.

Das Gewichtsverhältnis der einpolymerisierten Monomere B1 und B2 beträgt in der Regel 99:1 bis 1:99, bevorzugt 90:10 bis 30:70, besonders bevorzugt 90:10 bis 50:50, ganz besonders bevorzugt 80:20 bis 50:50 und insbesondere 80:20 bis 60:40.

25

Die erfindungsgemäß verwendeten Ppropfpolymerisate können ein oder mehrere weitere Monomere B3 in den Seitenketten einpolymerisiert enthalten, z.B. carboxylgruppenhaltige monoethylenisch ungesättigte Monomere, beispielsweise  $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ -ungesättigte Mono- oder Dicarbonsäuren und deren Derivate wie Salze, Ester, Anhydride und die wie oben stehend definiert sind.

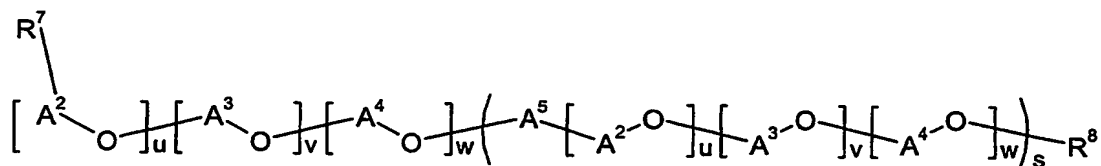
30

Die polymere Ppropfgrundlage A der erfindungsgemäß verwendeten Ppropfpolymerisate ist bevorzugt ein Polyether. Der Begriff "polymer" soll dabei auch oligomere Verbindungen mit umfassen.

35

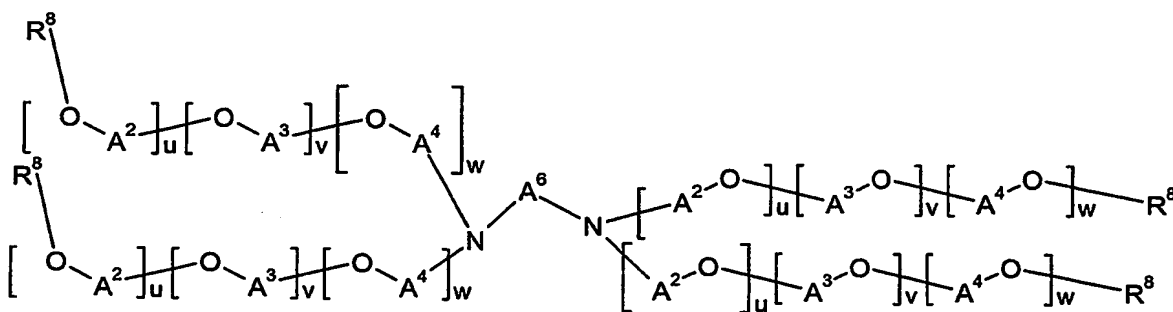
Besonders bevorzugte polymere Ppropfgrundlagen A haben ein mittleres Molekulargewicht  $M_n$  von mindestens 300 g.

Besonders bevorzugte polymere Pfropfgrundlagen A weisen die allgemeine Formel IV a



IV a

5 auf oder IV b



IV b

auf, in denen die Variablen folgende Bedeutung haben:

- 10  $R^7$  Hydroxy, Amino,  $C_1$ - $C_{24}$ -Alkoxy wie beispielsweise Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, iso-Propoxy, n-Butoxy, iso-Butoxy, sec.-Butoxy, tert.-Butoxy, n-Pentoxo, iso-Pentoxo, n-Hexoxy iso-Hexoxy,  $R^9$ -COO-,  $R^9$ -NH-COO-, Polyalkoholrest wie beispielsweise Glycerinyl;
- 15  $A^2$  bis  $A^4$  gleich oder verschieden und jeweils  $-(CH_2)_2$ -,  $-(CH_2)_3$ -,  $-(CH_2)_4$ -,  $-CH_2-CH(CH_3)-$ -,  $-CH_2-CH(CH_2-CH_3)-$ -,  $-CH_2-CHOR^{10}-CH_2$ ;
- 20  $R^8$  Wasserstoff, Amino- $C_1$ - $C_6$ -alkyl, wobei es sich um eine primäre, sekundäre oder tertiäre Aminogruppe handeln kann, beispielsweise  $-CH_2-NH_2$ ,  $-(CH_2)_2-NH_2$ ,  $-CH_2-CH(CH_3)-NH_2$ ,  $-CH_2-NHCH_3$ ,  $-CH_2-N(CH_3)_2$ ,  $-N(CH_3)_2$ ,  $-NHCH_3$ ,  $-N(C_2H_5)_2$ ;  $C_1$ - $C_{24}$ -Alkyl;  $R^9$ -CO-,  $R^9$ -NH-CO-;

- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- A<sup>5</sup> -CO-O-, -CO-B-CO-O-, -CO-NH-B-NH-CO-O-;
- A<sup>6</sup> C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkylen, dessen Kohlenstoffkette durch 1 bis 10 Sauerstoffatome als Etherfunktionen unterbrochen sein kann;
- B -(CH<sub>2</sub>)<sub>r</sub>-, Arylen, beispielsweise para-Phenylen, meta-Phenylen, ortho-Phenylen, 1,8-Naphthylen, 2,7-Naphthylen, substituiert oder unsubstituiert;
- n 1 oder, wenn R<sup>7</sup> einen Polyalkoholrest bedeutet, 1 bis 8;
- t ganze Zahlen im Bereich von 1 bis 12;

und die übrigen Variablen wie oben stehend definiert sind.

- 15 Bei polymere Pfropfgrundlagen A der Formel IV a handelt es sich vorzugsweise um Polyether aus der Gruppe der Polyalkylenoxide auf Basis von Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxiden, Polytetrahydrofuran sowie Polyglycerin. Je nach Art der Monomerbausteine ergeben sich Polymerisate mit folgenden Struktureinheiten:

- 20 -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-O-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-O-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O-, -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>)-O-, -CH<sub>2</sub>-CHOR<sup>8</sup>-CH<sub>2</sub>-O-

- 25 Geeignet sind sowohl Homopolymerisate als auch Copolymerisate, wobei es sich bei den Copolymerisaten um statistische Copolymerisate oder um Blockcopolymerisate handeln kann.

- 30 Die endständigen primären Hydroxylgruppen der auf Basis von Alkylenoxiden oder Glycerin hergestellten Polyether sowie die sekundären OH-Gruppen von Polyglycerin können frei vorliegen oder auch mit C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkoholen verethert, mit C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Carbonsäuren verestert oder mit Isocyanaten zu Urethanen umgesetzt sein. Für diesen Zweck geeignete Alkohole sind z.B.: primäre aliphatische Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol und Butanol, primäre aromatische Alkohole, wie Phenol, Isopropylphenol, tert.-Butylphenol, Octylphenol, Nonylphenol und Naphthol, sekundäre aliphatische Alkohole, wie Isopropanol, tertiäre aliphatische Alkohole, wie tert.-Butanol und mehrwertige Alkohole, z.B. Dirole, wie Ethylenglykol, Diethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propan diol und Butandiol, und Triole, wie Glycerin und Trimethylolpropan. Die Hydroxylgruppen können jedoch auch durch reduktive Aminierung mit Wasserstoff-Ammoniak-Gemischen unter Druck gegen primäre Aminogruppen ausgetauscht oder durch Cyanethylierung mit Acrylnitril und Hydrierung in Aminopropylenendgruppen umgewandelt sein. Die Umwandlung der Hydroxyl-Endgruppen kann dabei nicht nur nachträglich durch Umsetzung mit Alkoholen oder mit Alkalimetallaugen, Aminen und Hy-

droxylaminen erfolgen, sondern diese Verbindungen können wie Lewis-Säuren, z.B. Bortrifluorid, auch zu Beginn der Polymerisation als Starter verwendet werden. Schließlich können die Hydroxyl-Endgruppen auch durch Umsetzung mit Alkylierungsmitteln, wie Dimethylsulfat, verethert werden.

5

Die C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkylreste in Formel IV a und IV b können verzweigte oder unverzweigte C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-Alkylreste sein, wobei C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylreste bevorzugt und C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylreste besonders bevorzugt sind. Als Beispiele seien Methyl, Ethyl, n-Propyl, 1-Methylethyl, n-Butyl, 1-Methylpropyl, 2-Methyl-propyl, 1,1-Dimethylethyl, n-Pentyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylbutyl, 2,2-Dimethyl-propyl, 1-Ethylpropyl, n-Hexyl, 1,1-Dimethylpropyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1-Methylpentyl, 2-Methyl-pentyl, 3-Methylpentyl, 4-Methylpentyl, 1,1-Dimethylbutyl, 1,2-Dimethylbutyl, 1,3-Dimethylbutyl, 2,2-Dimethylbutyl, 2,3-Dimethylbutyl, 3,3-Dimethylbutyl, 1-Ethylbutyl, 2-Ethylbutyl, 1,1,2-Tri-methylpropyl, 1,2,2-Trimethylpropyl, 1-Ethyl-1-methylpropyl, 1-Ethyl-2-methylpropyl, n-Heptyl, 2-Ethylhexyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl und n-Eicosyl genannt.

Das mittlere Molekulargewicht  $M_n$  der Polyether der allgemeinen Formel IV a beträgt mindestens 300 g/mol und ist in der Regel  $\leq 100.000$  g/mol. Es beträgt bevorzugt 500 g/mol bis 50.000 g/mol, besonders bevorzugt bis 10.000/mol g und ganz besonders bevorzugt bis 2000 g/mol. Die Polydispersität der Polyether der allgemeinen Formel IV a ist in den meisten Fällen gering, beispielsweise im Bereich von 1,1 bis 1,8.

Man kann Homo- und Copolymerisate von Ethylenoxid, Propylenoxid, Butylenoxid und Isobutylenoxid, die linear oder verzweigt sein können, als polymere Pfropfgrundlage A verwenden. Der Begriff Homopolymerisate umfasst im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch solche Polymerisate, die außer der polymerisierten Alkylenoxideinheit noch die reaktiven Moleküle enthalten, die zur Initiierung der Polymerisation der cyclischen Ether bzw. zur Endgruppenverschlüsselung des Polymerisats verwendet wurden.

Verzweigte Polymerisate können hergestellt werden, indem man beispielsweise an niedrigmolekulare Polyalkohole (Reste R<sup>7</sup> in Formel IV a und IV b), z.B. Pentaerythrit, Glycerin und Zucker bzw. Zuckeralkohole, wie Saccharose, D-Sorbit und D-Mannit, Disaccharide, Ethylenoxid und gewünschtenfalls Propylenoxid und/oder Butylenoxide oder auch Polyglycerin anlagert.

Dabei können Polymerisate gebildet werden, bei denen mindestens eine, bevorzugt eine bis acht, besonders bevorzugt eine bis fünf der in dem Polyalkoholmolekül vor-

handenen Hydroxylgruppen in Form einer Etherbindung mit dem Polyetherrest gemäß Formel IVa bzw. IVb verknüpft sein können.

5 Vierarmige Polymerisate können erhalten werden, indem man die Alkylenoxide an Diamine, vorzugsweise Ethylendiamin, anlagert.

10 Weitere verzweigte Polymerisate können hergestellt werden, indem man Alkylenoxide mit höherwertigen Aminen, z.B. Triaminen, oder insbesondere Polyethyleniminen umsetzt. Hierfür geeignete Polyethylenimine haben in der Regel mittlere Molekulargewichte  $M_n$  von 300 bis 20000 g, bevorzugt 500 bis 10000 g und besonders bevorzugt 500 bis 5000 g. Das Gewichtsverhältnis von Alkylenoxid zu Polyethylenimin beträgt üblicherweise im Bereich von 100:1 bis 0,1:1, vorzugsweise im Bereich von 20:1 bis 0,5:1.

15 Es ist auch möglich, Polyester von Polyalkylenoxiden und aliphatischen  $C_1$ - $C_{12}$ -, bevorzugt  $C_1$ - $C_6$ -Dicarbonsäuren oder aromatischen Dicarbonsäuren, z.B. Oxalsäure, Bernsteinsäure, Adipinsäure oder Terephthalsäure, mit mittleren Molekulargewichten  $M_n$  von 1500 bis 25000 g/mol als polymere Pfropfgrundlage A zu verwenden.

20 Es ist weiterhin möglich, anstatt IV a und IV b durch Phosgenierung hergestellte Polycarbonate von Polyalkylenoxiden oder auch Polyurethane von Polyalkylenoxiden und aliphatischen  $C_1$ - $C_{12}$ -, bevorzugt  $C_1$ - $C_6$ -Diisocyanaten oder aromatischen Diisocyanaten, z.B. Hexamethylendiisocyanat oder Phenylendiisocyanat, als polymere Pfropfgrundlage A zu verwenden.

25 Diese Polyester, Polycarbonate oder Polyurethane können bis zu 500, bevorzugt bis zu 100 Polyalkylenoxideinheiten enthalten, wobei die Polyalkylenoxideinheiten sowohl aus Homopolymerisaten als auch aus Copolymerisaten unterschiedlicher Alkylenoxide bestehen können.

30 Besonders bevorzugt werden Homo- und Copolymerisate von Ethylenoxid und/oder Propylen-oxid als polymere Pfropfgrundlage A für das erfindungsgemäße Verfahren verwendet, die einseitig oder beidseitig endgruppenverschlossen sein können.

35 Ein Effekt von Polypropylenoxid und copolymeren Alkylenoxiden mit hohem Propylenoxidanteil liegt darin, dass die Pfropfung leicht erfolgt.

40 Ein Effekt von Polyethylenoxid und copolymeren Alkylenoxiden mit hohem Ethylenoxidanteil besteht darin, dass bei erfolgter Pfropfung und gleicher Pfropfdichte wie bei Polypropylenoxid das Gewichtsverhältnis von Seitenkette zu polymere Pfropfgrundlage größer ist.

Die K-Werte der Ppropfpolymerisate betragen üblicherweise 10 bis 150, bevorzugt 10 bis 80 und besonders bevorzugt 15 bis 60 (bestimmt nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Bd. 13, S. 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932) in Wasser bzw. 3 Gew.-% wässrigen Natriumchloridlösungen bei 25°C und Polymerkonzentrationen, die je nach K-Wert-Bereich bei 0,1 Gew.-% bis 5 Gew.-% liegen). Der jeweils gewünschte K-Wert lässt sich durch die Zusammensetzung der Einsatzstoffe einstellen. Bei 100% theoretischem Ppropfgrad wird das Molekulargewicht der Produkte gegeben durch Molekulargewicht der Ppropfbasis und dem Anteil der Comonomere, die als Seitenketten abreagieren. Je mehr Moleküle man als Ppropfbasis einsetzt, desto mehr Endmoleküle hat man und umgekehrt. Die Seitenkettendichte ist durch die Startermenge und die Reaktionsbedingungen einstellbar.

Bei einem weiteren Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Ppropfpolymerisate werden die Monomere B1 und B2 und gegebenenfalls weitere Comonomere B3 in Gegenwart der polymeren Ppropfgrundlage A radikalisch polymerisiert.

Die Polymerisation kann beispielsweise im Sinne einer Lösungspolymerisation, Polymerisation in Substanz, Emulsionspolymerisation, umgekehrten Emulsionspolymerisation, Suspensionspolymerisation, umgekehrten Suspensionspolymerisation oder Fällungspolymerisation geführt werden. Bevorzugt sind die Polymerisation in Substanz und vor allem die Lösungspolymerisation, die insbesondere in Gegenwart von Wasser durchgeführt wird.

Bei der Polymerisation in Substanz kann man so vorgehen, dass man die Monomere B1 und B2 in der polymeren Ppropfgrundlage A löst, die Mischung auf die Polymerisationstemperatur erhitzt und nach Zugabe eines Radikalstarters auspolymerisiert. Die Polymerisation kann auch halbkontinuierlich durchgeführt werden, indem man zunächst einen Teil, z.B. 10 Gew.-%, der Mischung aus polymerer Ppropfgrundlage A, Monomer B1 und B2 und Radikalstarter vorlegt und auf Polymerisationstemperatur erhitzt und nach dem Anspringen der Polymerisation den Rest der zu polymerisierenden Mischung nach Fortschritt der Polymerisation zugibt. Man kann jedoch auch die polymere Ppropfgrundlage A in einem Reaktor vorlegen und auf Polymerisationstemperatur erhitzen und Monomer B1 und B2 (getrennt oder als Mischung) und den Radikalstarter entweder auf einmal, absatzweise oder vorzugsweise kontinuierlich zufügen und polymerisieren.

Die oben beschriebene Ppropfpolymerisation kann in einem oder mehreren Lösungsmitteln durchgeführt werden. Geeignete organische Lösungsmittel sind beispielsweise

aliphatische und cycloaliphatische einwertige Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, n-Hexanol und Cyclohexanol, mehrwertige Alkohole, z.B. Glykole, wie Ethylenglykol, Propylenglykol und Butylenglykol, und Glycerin, Alkylether mehrwertiger Alkohole, z.B. Methyl- und Ethylether

5 der genannten zweiwertigen Alkohole, sowie Etheralkohole, wie Diethylenglykol und Triethylenglykol, sowie cyclische Ether, wie Dioxan.

Bevorzugt wird die Pffropfpolymerisation in Wasser als Lösungsmittel durchgeführt. Hierbei sind A, B1 und B2 und gegebenenfalls weitere Comonomere B3 in Abhängig-

10 keit von der verwendeten Wassermenge mehr oder weniger gut gelöst. Das Wasser kann - teilweise oder ganz - auch im Laufe der Polymerisation zugegeben werden. Selbstverständlich können auch Mischungen von Wasser und den oben genannten organischen Lösungsmitteln zum Einsatz kommen.

15 Üblicherweise verwendet man 5 bis 250 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 150 Gew.-%, organisches Lösungsmittel, Wasser oder Gemisch aus Wasser und organischem Lösungsmittel, bezogen auf das Pffropfpolymerisat.

Bei der Polymerisation in Wasser werden in der Regel 10 bis 70 Gew.-%, bevorzugt 20

20 bis 50 Gew.-% Lösungen bzw. Dispersionen der erfindungsgemäßen Pffropfpolymerisate erhalten, die mit Hilfe verschiedener Trocknungsverfahren, z.B. Sprühtrocknung, Fluidized Sprühtrocknung, Walzentrocknung oder Gefriertrocknung, in Pulverform überführt werden können. Durch Eintragen in Wasser kann dann zum gewünschten Zeitpunkt leicht wieder eine wässrige Lösung bzw. Dispersion hergestellt werden.

25 Als Radikalstarter eignen sich vor allem Peroxoverbindungen, Azoverbindungen, Redoxinitiatorsysteme und reduzierende Verbindungen. Selbstverständlich kann man auch Mischungen von Radikalstartern verwenden.

30 Beispiele für geeignete Radikalstarter sind im einzelnen: Alkalimetallperoxodisulfate, z.B. Natriumperoxodisulfat, Ammoniumperoxodisulfat, Wasserstoffperoxid, organische Peroxide, wie Diacetylperoxid, Di-tert.-butylperoxid, Diamylperoxid, Dioctanoylperoxid, Didecanoylperoxid, Dilauroylperoxid, Dibenzoylperoxid, Bis-(o-toloyl)peroxid, Succinylperoxid, tert.-Butylperacetat, tert.-Butylpermaleinat, tert.-Butylperisobutytrat, tert.-Butyl-

35 perpivalat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperoxi-2-ethylhexanoat und Diisopropylperoxidicarbamat; Azobisisobutyronitril, Azobis(2-amidopropan)dihydrochlorid und 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril); Natriumsulfit, Natriumbisulfit, Natriumformaldehydsulfoxilat und Hydrazin und Kombinationen der vorgenannten

40 Verbindungen mit Wasserstoffperoxid; Ascorbinsäure/Eisen(II)sulfat/ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , tert.-Bu-

tylhydroperoxid/Natriumdisulfit und tert.-Butylhydroperoxid/Natriumhydroxymethansulfinat.

5 Bevorzugte Radikalstarter sind z.B. tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Butylperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Azobis(2-methylpropion-amidin)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis(2-methylbutyronitril), Wasserstoffperoxid und Natriumperoxodisulfat, denen Redoxmetallsalze, z.B. Eisensalze, in geringen Mengen zugesetzt werden können.

10 Üblicherweise werden, bezogen auf die Monomere B1 und B2, 0,01 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 5 Gew.-%, Radikalstarter eingesetzt.

15 Gewünschtenfalls können auch Polymerisationsregler zum Einsatz kommen. Geeignet sind die dem Fachmann bekannten Verbindungen, z.B. Schwefelverbindungen, wie Mercaptoethanol,

2-Ethylhexylthioglykolat, Thioglykolsäure und Dodecylmercaptan, aber auch andere Reglertypen wie z.B. Bisulfit und Hypophosphit. Wenn Polymerisationsregler verwendet werden, beträgt ihre Einsatzmenge in der Regel 0,1 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 20 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf Monomere B1 und B2.

25 Die Polymerisationstemperatur liegt in der Regel bei 30 bis 200°C, bevorzugt bei 50 bis 150°C und besonders bevorzugt bei 75 bis 110°C.

Die Polymerisation wird üblicherweise unter atmosphärischem Druck durchgeführt, kann jedoch auch unter vermindertem oder erhöhtem Druck, z.B. bei 0,5 oder 5 bar, ablaufen.

30 Erfindungsgemäß lassen sich die oben beschriebenen Copolymerisate beispielsweise als Abziehmittel verwenden. Erfindungsgemäß lassen sich die oben beschriebenen Copolymerisate als Egalisierungsmittel verwenden.

35 In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet man erfindungsgemäß mindestens ein Pfropfcopolymerisat als Hilfsmittel für die Textilfärberei und den Textildruck, das als Pfropfgrundlage ein Copolymer aufweist, das Monomere B1 und B2 einpolymerisiert und den Textildruck enthält und optional weitere Comonomere B3, wobei die Monomere B1, B2 und B3 wie oben stehend definiert sind.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Hilfsmittel für die Textilfärberei und den Textildruck, beispielsweise Abziehmittel, Egalisierungsmittel und Nachseifmittel, enthaltend die oben beschriebenen Copolymerisate.

- 5 Erfindungsgemäße Hilfsmittel für die Textilfärberei und den Textildruck, beispielsweise Abziehmittel, Egalisierungsmittel und Nachseifmittel, enthalten besonders bevorzugt mindestens ein Ppropfcopolymerisat, welches aufgebaut ist aus einer polymeren Ppropfundlage A, die keine monoethylenisch ungesättigten Einheiten aufweist, und polymeren Seitenketten B, gebildet aus Copolymeren von mindestens zwei monoethylenisch  
10 ungesättigten Monomeren B1 und B2, die jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten, und optional weiteren Comonomeren B3.

- Bevorzugt ist der Anteil der Seitenketten B in den erfindungsgemäßen Hilfsmitteln für die Textilfärberei und den Textildruck, beispielsweise in erfindungsgemäßen Abziehmitteln, Egalisierungsmitteln und Nachseifmitteln, größer als 35 Gew.-%.
- 15

- Bevorzugte erfindungsgemäße Hilfsmittel für die Textilfärberei und den Textildruck enthalten zusätzlich zu den oben beschriebenen Copolymerisaten und insbesondere den oben beschriebenen Ppropfcopolymerisaten noch weitere Komponenten, beispielsweise  
20 Phosphorverbindungen, Komplexbildner und ionische oder nicht-ionische Tenside, wobei besonders geeignete Phosphorverbindungen beispielsweise Phosphonsäureverbindungen sind, beispielsweise Hydroxymethylidendiphosphonsäure. Geeignete Komplexbildner sind Aminocarbonsäurederivate und deren Alkalisalze, beispielsweise Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure sowie die entsprechenden Di- und  
25 Trinatriumsalze sowie das Tetranatriumsalz von Ethylendiamintetraessigsäure. Geeignete nicht-ionische Tenside sind beispielsweise Ethoxylierungsprodukte von langkettigen Alkoholen. Bevorzugte Alkohole stammen beispielsweise aus der Reihe der 1-Alkanole mit 8 bis 30 C-Atomen, bevorzugt 8 bis 18 C-Atomen, oder der Reihe der 2-Alkanole mit 8 bis 30, vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen. Der Ethoxylierungsgrad beträgt  
30 4 bis 30, vorzugsweise 6 bis 15.

- Weiterhin bevorzugt sind Alkoxylierungsprodukte der oben genannten Alkanole, mit einem mittleren Alkoxylierungsgrad von 8 bis 30, bevorzugt 8 bis 18, wobei mindestens 1 mol Propylenoxid eingesetzt wurde. Beispielhaft seien solche Alkoxylierungsprodukte  
35 genannt, die durch Umsetzung von Alkanolen zunächst mit Propylenoxid und anschließend Ethylenoxid erhalten werden.

Geeignete ionische Tenside basieren beispielsweise auf Mono- oder Diestern der Sulfobenzolsteinsäure. Geeignete Alkohole zur Herstellung der Ester sind verzweigte oder

unverzweigte Alkohole mit einer Kettenlänge von 2 bis 30 C-Atomen, bevorzugt 4 bis 18 C-Atomen.

5 Die erfindungsgemäßen Hilfsmittel für die Textilfärberei und den Textildruck kann man als Pulver einsetzen. Man kann sie aber auch als wässrige Formulierung einsetzen, wobei der Wasseranteil im Bereich von 5 bis 95, bevorzugt 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten, liegen kann. Bevorzugt ist der Einsatz als flüssige Formulierung, deren Dosierung beispielsweise mittels einer automatischen Dosieranlage geschehen kann.

10 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Egalisieren von Fehlfärbungen oder unegalene Färbungen bei textilen Materialien, im Folgenden auch als erfindungsgemäßes Egalisierverfahren bezeichnet, dadurch gekennzeichnet, dass man als Egalisiermittel mindestens ein Copolymerisat einsetzt, welches mindestens 2 monoethylenisch ungesättigte Monomere B1 und B2 einpolymerisiert enthält, wobei B1 und B2 jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten.

15 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bezieht sich das erfindungsgemäße Egalisierverfahren auf die Beseitigung von Fehlfärbungen oder unegale Färbungen durch Küpen-, Direkt-, Reaktiv- oder Schwefelfarbstoffe.

In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Egalisierverfahrens setzt man die oben beschriebenen Ppropfpolymerisate ein.

25 Das erfindungsgemäße Egalisierverfahren kann man unter ansonsten bekannten Bedingungen durchführen.

Vorzugsweise führt man das erfindungsgemäße Egalisierverfahren in wässriger Flotte durch, wobei das Flottenverhältnis im Bereich von 1 : 100 bis 1 : 5, bevorzugt im Bereich von 1:25 bis 1:5 liegen kann.

30 Die Konzentration der erfindungsgemäßen Egalisiermittel, bezogen auf den Gehalt an oben beschriebenen Copolymerisat, liegt im Bereich von 0,01 bis 10 g/l Flotte, insbesondere im Bereich von 0,1 bis 1 g/l und insbesondere bis 1 g/l Flotte.

35 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man der Flotte ein oder mehrere Dispergiermittel zu. Beispiele für geeignete Dispergiermittel sind Naphthalin-sulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, die sich beispielsweise durch Sulfonierung von Naphthalin mit Oleum, partielle oder vollständige Neutralisation mit beispielsweise wässriger Alkalilauge und Umsetzung mit Formaldehyd darstellen lassen.

40 Andere geeignete Dispergiermittel sind beispielsweise in US 4,218,218 beschrieben.

Im Allgemeinen sind Mengen von 0,1 bis 5 g Dispergiermittel/l Flotte, bevorzugt 1 bis 2 g/l geeignet.

- 5 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man der Flotte ein oder mehrere Reduktionsmittel zu, beispielsweise Natriumdithionit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ . Im Allgemeinen sind Mengen von 0,1 bis 10 g Reduktionsmittel/l Flotte, insbesondere 1 bis 6 g/l geeignet.

- 10 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man der Flotte Schutzkolloide zu, beispielsweise Schutzkolloide auf der Basis von auf der Basis von partiell oder vollständig neutralisierten Polyacrylsäuren. Geeignete Polyacrylsäuren weisen ein mittleres Molekulargewicht  $M_w$  von beispielsweise 1000 bis 200000 g/mol, vorzugsweise 1000 bis 100000 g/mol und insbesondere 3000 bis 70000 g/mol auf. Ganz besonders bevorzugt sind die vollständig neutralisierten Polyacrylsäuren. Im Allgemeinen  
15 sind Mengen von 0,1 bis 5 g Schutzkolloid/l Flotte, insbesondere 1 bis 2 g/l geeignet.

Das erfindungsgemäße Egalisierverfahren wird üblicherweise bei einem pH-Wert von 9 bis 13 durchgeführt.

- 20 Das erfindungsgemäße Egalisierverfahren wird üblicherweise bei einer Temperatur oberhalb Zimmertemperatur durchgeführt. Besonders geeignet sind Temperaturen im Bereich von 50°C bis Kochtemperatur, bevorzugt bei mindestens 60°C.

- 25 Die Dauer des erfindungsgemäßen Egalisierverfahrens beträgt üblicherweise mindestens 5 Minuten bis 2 Stunden, bevorzugt 30 bis 90 Minuten.

- Im Anschluss an die Behandlung mit den erfindungsgemäßen Egalisiermitteln kann man noch spülen, waschen und/oder trocknen. Außerdem ist es sinnvoll, mit Säuren, insbesondere mit schwerflüchtigen Säuren wie beispielsweise Bernsteinsäure, Adipin-  
30 säure, Weinsäure oder Citronensäure, zu neutralisieren.

- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum Abziehen von Fehlfärbungen von textilen Materialien, im Folgenden auch als erfindungsgemäßes Abziehverfahren bezeichnet, dadurch gekennzeichnet, dass man als Abziehmittel min-  
35 destens ein Copolymerisat einsetzt, welches mindestens 2 monoethylenisch ungesättigte Monomere B1 und B2 einpolymerisiert enthält, wobei B1 und B2 jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bezieht sich das erfindungsgemäße Abziehverfahren auf die Beseitigung von Fehlfärbungen durch Küpen-, Direkt-, Reaktiv- oder Schwefelfarbstoffe.

- 5 In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Abziehverfahrens setzt man die oben beschriebenen Pfropfpolymerisate ein.

Das erfindungsgemäße Abziehverfahren kann man unter ansonsten bekannten Bedingungen durchführen.

10

Vorzugsweise führt man das erfindungsgemäße Abziehverfahren in wässriger Flotte durch, wobei das Flottenverhältnis im Bereich von 1 : 100 bis 1 : 5, bevorzugt im Bereich von 1:25 bis 1:5 liegen kann.

- 15 Die Konzentration der erfindungsgemäßen Abziehmittel, bezogen auf den Gehalt an erfindungsgemäß eingesetztem Copolymerisat, liegt im Bereich von 0,5 bis 10 g/l Flotte, insbesondere im Bereich von 2 bis 4 g/l Flotte.

- 20 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man der Flotte ein oder mehrere Dispergiermittel zu. Beispiele für geeignete Dispergiermittel sind Naphthalin-sulfonsäure-Formaldehyd-Kondensationsprodukte, die sich beispielsweise durch Sulfonierung von Naphthalin mit Oleum, partielle oder vollständige Neutralisation mit beispielsweise wässriger Alkalilauge und Umsetzung mit Formaldehyd darstellen lassen. Andere geeignete Dispergiermittel sind beispielsweise in US 4,218,218 beschrieben.

- 25 Im Allgemeinen sind Mengen von 0,1 bis 5 g Dispergiermittel/l Flotte, bevorzugt 1 bis 2 g/l geeignet.

- 30 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man der Flotte ein oder mehrere Reduktionsmittel zu, beispielsweise Natriumdithionit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ . Im Allgemeinen sind Mengen von 0,1 bis 10 g Reduktionsmittel/l Flotte, insbesondere 1 bis 6 g/l geeignet.

- 35 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung setzt man der Flotte Schutzkolloide zu, beispielsweise Schutzkolloide auf der Basis von auf der Basis von partiell oder vollständig neutralisierten Polyacrylsäuren. Geeignete Polyacrylsäuren weisen ein mittleres Molekulargewicht  $M_w$  von beispielsweise 1000 bis 200000 g/mol, vorzugsweise 1000 bis 100000 g/mol und insbesondere 3000 bis 70000 g/mol auf. Ganz besonders bevorzugt sind die vollständig neutralisierten Polyacrylsäuren. Im Allgemeinen sind Mengen von 0,1 bis 5 g Schutzkolloid/l Flotte, insbesondere 1 bis 2 g/l geeignet.

Im Allgemeinen sind Mengen von 0,1 bis 5 g Schutzkolloid/l Flotte, insbesondere 1 bis 2 g/l geeignet.

5 Das erfindungsgemäße Abziehverfahren wird üblicherweise bei einem pH-Wert von 9 bis 13 durchgeführt.

10 Das erfindungsgemäße Abziehverfahren wird üblicherweise bei einer Temperatur oberhalb Zimmertemperatur durchgeführt. Besonders geeignet sind Temperaturen im Bereich von 50°C bis Kochtemperatur, bevorzugt bei mindestens 60°C.

Die Dauer des erfindungsgemäßen Abziehverfahrens beträgt üblicherweise mindestens 5 Minuten bis 2 Stunden, bevorzugt 30 bis 90 Minuten.

15 Im Anschluss an die Behandlung mit den erfindungsgemäßen Abziehmitteln kann man spülen, waschen und/oder trocknen. Außerdem ist es sinnvoll, mit Säuren, insbesondere mit schwerflüchtigen Säuren wie beispielsweise Bernsteinsäure, Adipinsäure, Weinsäure oder Citronensäure, zu neutralisieren.

20 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Nachreinigung von gefärbtem oder bedrucktem Textil, im Folgenden auch erfindungsgemäßes Nachreinigungsverfahren oder erfindungsgemäßes Nachseifverfahren genannt.

25 Das erfindungsgemäße Nachseifverfahren wird unter Verwendung eines oder mehrerer erfindungsgemäßen Nachseifmittel in einer üblicherweise wässrigen Flotte ausgeübt. Die Flotte kann dabei Fremdsalze enthalten, beispielsweise NaCl oder Glaubersalz, in Mengen von bis zu 15 Gew.-%, bezogen auf die Flotte. Das zur Herstellung der wässrigen Flotte eingesetzte Wasser muss nicht enthärtet werden; Wasserhärten von bis zu 30 ° dH (deutscher Härte) sind denkbar.

30 Das erfindungsgemäße Nachseifverfahren kann bei Normaldruck ausgeübt werden, jedoch sind auch erhöhte Drücke wie beispielsweise 1,1 bis 5 bar denkbar.

35 Zur Ausübung des erfindungsgemäßen Nachseifverfahrens kann man gefärbte oder bedruckte Textilien in einem oder mehreren Seifbädern behandeln, wobei Temperatur-, Druck- und pH-Bedingungen in den Seifbädern gleich oder verschieden gewählt werden können. Vorzugsweise verwendet man ein bis drei, besonders bevorzugt ein oder zwei Seifbäder. Vorzugsweise sind Druck- und Temperaturbedingungen in den jeweils unterschiedlichen Seifbädern gleich.

Wenn man mehrere Seifbäder einzusetzen wünscht, so entsorgt man üblicherweise die gebrauchten Flotten zwischen den einzelnen Seifbädern und setzt jeweils neue Flotten an. Dabei ist es möglich, Seifbäder mit gleicher oder auch Seifbäder mit unterschiedlicher Zusammensetzung zu verwenden. Mindestens ein Seifbad muss jedoch eines  
5 oder mehrere der erfindungsgemäßen Nachseifmittel enthalten.

Die Konzentration der erfindungsgemäß verwendeten Nachseifmittel in dem oder den Seifbädern beträgt üblicherweise 1 bis 8 g/l, vorzugsweise 1 bis 4 g/l.

10 Zur Ausübung des erfindungsgemäßen Nachreinigungsverfahrens kann man mindestens eine weitere Komponente einsetzen, durch welche die Nachreinigung der Textilien weiter verbessert werden kann.

Als weitere Komponenten sind beispielsweise nichtionische Tenside geeignet, beispielsweise mehrfach alkoxylierte Fettalkohole. Zur Alkoxylierung ist beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid geeignet oder Mischungen der vorgenannten Epoxide; bevorzugt ist Ethylenoxid. Geeignete Alkohole sind C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>-Alkohole, insbesondere C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>-Alkohole. Als Alkoxylierungsgrade sind 10 bis 40 Äquivalente Alkoxid pro Äquivalent Fettalkohol, insbesondere 15 bis 30 Äquivalente Alkoxid pro Äquivalent Fettalkohol und insbesondere 20 bis 25 Äquivalente Alkoxid pro Äquivalent Fettalkohol zu nennen. Dabei ist der Alkoxylierungsgrad jeweils als Durchschnittswert zu verstehen.  
15  
20

Weitere in dem erfindungsgemäßen Nachseifverfahren einsetzbare Komponenten sind  
25 Komplexbildner, beispielsweise phosphorhaltige Verbindungen wie Polyphosphate oder Alkyliden-Bisphosphonsäureverbindungen wie Hydroxymethyliden-Bisphosphonsäure. Weiterhin geeignet sind Aminoessigsäurederivate wie beispielsweise Nitriolotriessigsäure oder Ethylendiamintetraessigsäure und die jeweiligen korrespondierenden Alkalimetallsalze.

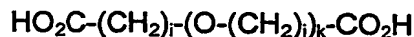
30 Die Mengenverhältnisse der verschiedenen Komponenten im erfindungsgemäßen Nachseifverfahren ist an sich unkritisch.

Der pH-Wert des oder der im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Seifbäder liegt im Bereich von 4 bis 12, bevorzugt 5 bis 11. Besonders bevorzugt ist der pH-Wert neutral oder leicht sauer. Zur Einstellung des pH-Werts verwendet man üblicherweise organische Carbonsäuren wie z.B. aliphatische Monocarbonsäuren wie Essigsäure, Ameisensäure, Propionsäure, weiterhin aliphatische Dicarbonsäuren wie beispielsweise Adipinsäure, Bernsteinsäure, Zitronensäure, oder Polycarbonsäuren. Ganz besonders bevorzugt sind dabei Carbonsäuren, die nur einen sehr geringen Dampfdruck bei  
35  
40

Raumtemperatur aufweisen. Demgemäß sind aliphatische Dicarbonsäuren, Zitronensäure und Polycarbonsäuren bevorzugt.

Bevorzugt eingesetzte aliphatische Dicarbonsäuren weisen die allgemeine Formel

5



auf, in der die Variablen i, j, k unabhängig voneinander 0 bis 9 bedeuten können. Besonders bevorzugt sind Carbonsäuren, in denen k 0 oder 1 und i und j unabhängig voneinander 1 bis 6 beträgt. Ganz besonders bevorzugt sind Carbonsäuren in denen i und j unabhängig voneinander 1 bis 4 und k 0 oder 1 bedeuten. Insbesondere bevorzugt sind Gemische dieser Carbonsäuren beziehungsweise Gemische dieser Carbonsäuren mit Zitronensäure.

15 Bevorzugt eingesetzte aliphatische Dicarbonsäuren sind Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, 2-Methylbernsteinsäure, 2 Methylglutarsäure, 3-Methylglutarsäure.

Bevorzugt eingesetzte Polycarbonsäuren stammen aus der Klasse der Polyacrylsäuren bzw. deren Copolymeren mit Maleinsäuren. Sie weisen ein mittleres Molekulargewicht  $M_n$  im Bereich von 1000 bis 150000 g/mol, bevorzugt 2000 bis 70000 g/mol auf.

20

Das erfindungsgemäße Nachseifverfahren wird üblicherweise bei erhöhten Temperaturen durchgeführt. Möglich sind Temperaturen von 50 bis 100°C und unter Druck sogar höhere Temperaturen. Bevorzugt sind Temperaturen von 60 bis 98°C.

25

Das Massenverhältnis von Flotte zu nachzureinigendem gefärbtem oder bedrucktem Textil beträgt üblicherweise 1:4 bis 1:40, bevorzugt 1:6 bis 1:20. Während der Nachreinigung kann man die Flotte mit dem Textil bewegen. Die Einwirkdauer pro Seifbad ist an sich unkritisch, üblich sind 5 Minuten bis 10 Stunden, bevorzugt 10 bis 30 Minuten.

30

Im Anschluss an das Nachseifen spült man üblicherweise die Textilien mit Wasser nach. Üblich sind ein bis 6, bevorzugt 2 bis 4 Spülgänge. Das Nachspülen erfolgt in dem oder den ersten Spülbädern üblicherweise mit warmem Wasser, d.h. Wasser von einer Temperatur von 35 bis 70°C. Die letzten Spülvorgänge erfolgen oft bei Raumtemperatur bis 40°C.

35

Man erhält durch das erfindungsgemäße Nachseifverfahren sehr gut nachgereinigte Textilien, die äußerst geringe Mengen nichtfixierten Farbstoffs mehr enthalten und damit ein sehr gutes Wasch- und Kontaktechtheitsniveau aufweisen.

40

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Nachseifmittel, durch deren Einsatz sich das erfindungsgemäße Verfahren besonders gut ausüben lässt. Die erfindungsgemäßen Nachseifmittel enthalten mindestens ein Copolymerisat, das mindestens 2 monoethylenisch ungesättigte Monomere B1 und B2 einpolymerisiert enthält, die jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten. Beispielhafte Copolymerisate sind oben stehend beschrieben.

Bevorzugt handelt es sich bei dem in den erfindungsgemäßen Nachseifmitteln enthaltenen Copolymerisat um Pffropfpolymerisat. Beispielhafte Pffropfpolymerisate sind oben stehend beschrieben.

Die erfindungsgemäßen Nachseifmittel enthalten besonders bevorzugt mindestens ein Pffropfpolymerisat, welche aufgebaut sind aus

einer polymeren Pffropfgrundlage A, die keine monoethylenisch ungesättigten Einheiten aufweist, und polymeren Seitenketten B, gebildet aus Copolymeren von mindestens zwei monoethylenisch ungesättigten Monomeren B1 und B2, die jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten, und optional weiteren Comonomeren B3.

Bevorzugt ist der Anteil der Seitenketten B in den erfindungsgemäßen Nachseifmitteln größer als 35 Gew.-%.

Bevorzugte Nachseifmittel enthalten zusätzlich zu den oben beschriebenen Pffropfpolymeren noch weitere Komponenten, beispielsweise Phosphorverbindungen und nicht-ionische Tenside, wobei besonders geeignete Phosphorverbindungen und nicht-ionische Tenside oben beschrieben sind.

Die erfindungsgemäßen Nachseifmittel können als Pulver eingesetzt werden. Sie können aber auch als wässrige Formulierung eingesetzt werden, wobei der Wasseranteil im Bereich von 5 bis 95, bevorzugt 20 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten, liegen kann. Bevorzugt ist der Einsatz als flüssige Formulierung, deren Dosierung beispielsweise mittels einer automatischen Dosieranlage geschehen kann.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Nachseifmittel zur Nachreinigung von Textilien, die mit Reaktivfarbstoffen, Direktfarbstoffen oder Küpenfarbstoffen gefärbt worden sind. Gleichfalls ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Nachreinigung von mit Reaktivfarbstoffen, Direktfarbstoffen oder Küpenfarbstoffen gefärbten Textilien, wobei sich die

Nachreinigung an die Färbung anschließt und zur Entfernung von nicht an dem Textil gebundenen Farbstoff dient.

5 Gleichfalls ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zur Nachreinigung von mit Reaktivfarbstoffen, Direktfarbstoffen oder Küpenfarbstoffen bedruckten Texti-  
lien, wobei sich die Nachreinigung an die Färbung anschließt und zur Entfernung von nicht an dem Textil gebundenen Farbstoff dient.

Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele erläutert.

10

#### Beispiele

#### 1. Synthese von erfindungsgemäß verwendeten Pfropfpolymerisaten und Copolymerisaten

15

##### 1.1. Synthese von Pfropfpolymerisat 1

20 In einem Reaktor mit Stickstoffzuführung, Rückflusskühler, Rühr- und Dosiervorrichtung wurden 10 g Polyethylenglykol mit einem mittleren Molekulargewicht  $M_w$  von 600 g/mol (Pluriol ®E, BASF Aktiengesellschaft) und 56,2 g Wasser unter Stickstoffzufuhr auf ca. 85°C Innentemperatur erhitzt. Dann wurde eine Mischung von 27,5 g N-Vinylpyrrolidon und 12,5 g N-Vinylimidazol kontinuierlich innerhalb von 3¼ Stunden zugegeben. Gleichzeitig mit dieser Mischung wurden kontinuierlich innerhalb von 3¼ Stunden 0,8 g 2,2'-Azobis(2-methylpropionamidin)dihydrochlorid (V50®, Fa. Wako Chemicals) zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde auf 60°C abgekühlt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurden 0,3 g tert.-Butylhydroperoxid in 1,72 ml Wasser zugegeben. Anschließend wurden 0,2 g  $Na_2S_2O_5$  in 6,26 ml Wasser zugefügt. Es wurde eine klare, leicht gelbe Polymerlösung erhalten. Der Feststoffanteil betrug 42 Gew.-%.

25

30 Der K-Wert wurde nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie Bd. 13, S. 58-64 und 71-74 bei 25°C in 3 Gew.-% wässriger NaCl-Lösung bestimmt und betrug 40.

##### 1.2. Synthese von Copolymerisat 1

35

Ein Gemisch von 125 g N-Vinylpyrrolidon, 125 g N-Vinylimidazol und 600 g Wasser wurden in einem Kolben vorgelegt und unter Rühren in einer Stickstoffatmosphäre auf 85°C erwärmt. Sobald diese Temperatur erreicht war, gab man innerhalb von 2 h 1,53 g 2,2'-Azobis(2-aminopropan)dihydrochlorid zu, gelöst in 27 ml Wasser. Außerdem dosierte man innerhalb von einer Stunde eine Lösung von

40

5 g Mercaptoethanol zu, gelöst in 27 ml Wasser. Nach beendeter Dosierung wurde das Reaktionsgemisch 2 Stunden bei 85°C gerührt, dann auf 60°C abgekühlt. Man verdünnte 2,2 g t-Butylhydroperoxid (70 Gew.-% in Wasser) mit 2 g Wasser und gab diese verdünnte Lösung möglichst schnell zu. Dann wurde 1,53 g  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , gelöst in Wasser, innerhalb von 5 Minuten zugegeben und weitere 2 Stunden bei 60°C gerührt. Man erhielt eine gelbe, klare und geruchsarme Polymerlösung. Der K-Wert des Copolymers betrug 32. Das Molekulargewicht  $M_w$  betrug 50.000 g/mol. Die wässrige Lösung hatte einen Feststoffgehalt von 30 Gew.-%.

## 2. Anwendungstechnische Prüfung

### 2.1. Anwendungstechnische Prüfung auf die Verwendung als Egalisiermittel

Prozentuale Mengenangaben sind auf das Warengewicht des Textils bezogen. Mengenangaben, die nicht in Prozenten angegeben sind, sind auf das Flottenvolumen zu beziehen.

#### Erfindungsgemäßes Beispiel 2.1.1:

Eine Flotte bestehend aus 0,3 Gew.-% Indanthren Goldorange G Colliosol, 0,5 Gew.-% Indanthren Dunkelblau BOA Colliosol, 12 ml Natronlauge 38°BE, 0,5 g/l Ppropfpolymerisat 1, 5 g/l  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , aufgefüllt auf 1 l Flottenvolumen, wurden 10 min bei 60°C ohne Textil verküpt.

25 g gebleichtes Baumwollnessel (Probe 1) wurden auf ein gelochtes Metallkörbchen gewickelt und in einem luftdicht verschließbaren Edelstahlzylinder von 15 cm Durchmesser und 30 cm Höhe, der als Färbegefäß diente, über einen Zeitraum von 3 min 40 s bei 60°C gefärbt. Anschließend wurde das Färbegefäß geöffnet und nach insgesamt 4 min Färbezeit weitere 25 g gebleichtes Baumwollnessel (Probe 2) auf ein gelochtes Metallkörbchen gewickelt in das Färbegefäß gegeben. Das Färbegefäß wurde wieder verschlossen und weitere 45 min bei 60°C gefärbt. Anschließend wurde das gefärbte Baumwollnessel entnommen und dreimal durch Eintauchen in 1 l kaltes Wasser gespült.

Anschließend wurde das gefärbte Baumwollnessel (Proben 1 und 2) in 1 l Flotte enthaltend 2 ml/l 50 Gew.-% Wasserstoffperoxidlösung 5 min bei 55°C oxidiert. Anschließend erfolgte für 5 min ein Spülen bei Raumtemperatur mit Wasser im Überlauf.

Anschließend wurden die Proben 1 und 2 15 min lang bei 98°C in einem Seifbad gereinigt. Das Seifbad war wie folgt zusammengesetzt: Flüssigkeitsvolumen 1 l, enthal-

tend 1 g/l 90 Gew.-% wässriges  $C_{13}H_{27}-(OCH_2CH_2)_4-OH$  und 0,5 g/l  $Na_2CO_3$ . Anschließend wurde die Probe nochmals 1 min bei 55°C gespült. Zum Schluss wurden die Proben 1 und 2 geschleudert und getrocknet. Man erhielt auf diesem Wege egalisierte Proben 1 und 2.

5

Um die Wirksamkeit von Pfropfpolymerisat 1 als Egalisiermittel zu beurteilen, wurde die Farbtiefe von Probe 1 und Probe 2 farbmétrisch verglichen.

10 Zur Auswertung wurde von Probe 1 als Referenz und anschließend von dem gebleichten Baumwollnessel das Remissionsspektrum mit einem Spektrometer (X-rite CA22) aufgenommen. Für beide wurden die K/S-Werte nach Kubelka-Munk berechnet. Anschließend wurden die K/S-Werte des gebleichten Baumwollnessels von dem der Probe 1 abgezogen, um den reinen Farbstoffanteil des K/S-Werts der Probe 1 zu erhalten.

15 Analog wurde mit Probe 2 vorgegangen. Man erhielt den reinen Farbstoffanteil des K/S-Werts von Probe 2.

20 Die erhaltenen reinen Farbstoffanteile der K/S-Werte wurden dann im Bereich des Maximums der wellenlängenabhängigen Darstellung der K/S-Werte von Probe 2 ins Verhältnis gesetzt. Hierbei wurde der K/S-Wert von Probe 1 gleich 100% gesetzt. Je höher der K/S-Wert von Probe 2 im Vergleich zum K/S-Wert von Probe 1 war, desto besser wurde der Egalisiereffekt bewertet.

25 Bei sehr gutem Egalisierverhalten der zu überprüfenden Egalisiermittel sollten Probe 1 und Probe 2 identische Farbtiefe aufweisen.

#### Vergleichsbeispiel V 2.1.2

30 Beispiel 2.1.1 wurde wiederholt, aber Pfropfpolymerisat 1 wurde ersetzt durch Polyvinylpyrrolidon 1 mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von 45.000 g/mol und einem K-Wert nach Fikentscher von 31, bestimmt in 1 Gew.-% wässriger Lösung.

Tabelle 1 Farbmetrische Werte der anwendungstechnischen Untersuchungen von Egalisiermitteln

Beispiel Nr.	Eingesetztes Egalisiermittel	Farbtiefe	
		Probe 1	Probe 2
2.1.1	0,5 g/l Pfropfpolymerisat 1	100 %	85 %
V 2.1.2	0,5 g/l Polyvinylpyrrolidon 1	100 %	65 %

5 2.2. Anwendungstechnische Prüfung auf die Verwendung als Abziehmittel

Für die anwendungstechnische Prüfung auf die Verwendung als Abziehmittel wurde eine Vorfärbung mit einem Küpenfarbstoff verwendet. Prozentangaben sind auf das Warengewicht des gebleichten Textils bezogen. Alle anderen Mengenangaben sind auf das Flottenvolumen bezogen.

Beispiel 2.2.1:

Erfindungsgemäße Verwendung von Pfropfpolymerisat 1 als Abziehmittel  
 15 Nach folgender Vorschrift wurde eine Vorfärbung durchgeführt:

In einem luftdicht verschließbaren Edelstahlzylinder von 15 cm Durchmesser und 30 cm Höhe, der als Färbegefäß diente, wurden 1 Gew.-% Vat Orange 2, 0,5 g/l eines Kondensats aus 1 Äquivalent Adipinsäure und je 0,5 Äquivalenten  
 20 N3-Amin:  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}_2$ ; N4-Amin:  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}_2$ , 12 ml Natronlauge 38°Be und 5 g/l  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  (als 88 Gew.-% Pulver) gemischt, mit Wasser auf 1 l aufgefüllt und 50 g gebleichtes Baumwollnessel hinzugefügt. Das Färbegefäß wurde verschlossen. Zur Färbung wurde dann innerhalb von 10 min von Raumtemperatur auf 60°C aufgeheizt und diese Temperatur für 45 min gehalten.  
 25 Anschließend wurde das vorgefärbte Baumwollnessel entnommen und dreimal mit 1 Liter Wasser von Zimmertemperatur gespült.

Anschließend wurde das vorgefärbte Baumwollnessel 5 min bei 55°C in 1 l Flotte, enthaltend 2 ml/l 50 Gew.-%ige Wasserstoffperoxidlösung oxidiert, 1 min bei Raumtemperatur im Überlauf gespült und anschließend geschleudert und getrocknet.

Zum Abziehen wurde eine blinde Färbeflotte, d.h. eine Färbeflotte ohne Farbmittel, hergestellt, welche 12 ml/l Natronlauge 38°Be, 6 g/l  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  und 2 g/l Pfropfpolymerisat 1 enthielt. Zum Abziehen wurden 50 g des oben beschriebenen vorgefärbten Baumwollnessels in die blinde Färbeflotte gegeben, innerhalb von 20 min auf 80°C aufgeheizt

und danach 45 min bei 80°C behandelt. Anschließend wurde innerhalb von 10 min auf 60°C abgekühlt und das so vorbehandelte Baumwollnessel bei dieser Temperatur entnommen. Es wurde wiederum 3 mal in ca. 1 l kaltem Wasser gespült und anschließend mit 1 l Flotte enthaltend 2 ml/l 50 Gew.-%iger Wasserstoffperoxidlösung bei 55°C 5 min oxidiert.

Im Anschluss hieran wurde 1 min im Überlauf gespült und anschließend 15 min bei 98°C geseift in einer Flotte enthaltend 1 g/l 90 Gew.-% wässriges  $C_{13}H_{27}-(OCH_2CH_2)_4-OH$  und 0,5 g/l  $Na_2CO_3$ . Zum Schluss wurde nochmals 1 min bei 55°C im Überlauf mit Wasser gespült und anschließend geschleudert und getrocknet. Man erhielt behandeltes Baumwollnessel.

Zur Auswertung wurde von dem vorgefärbten Baumwollnessel als Referenz und anschließend von dem gebleichten Baumwollnessel das Remissionsspektrum mit einem Spektrometer (X-rite CA22) aufgenommen. Für beide wurden die K/S-Werte nach Kubelka-Munk berechnet. Anschließend wurden die K/S-Werte des gebleichten Baumwollnessels von dem des vorgefärbten Baumwollnessels abgezogen, um den reinen Farbstoffanteil des K/S-Werts des vorgefärbten Baumwollnessels zu erhalten.

Analog wurde mit der nachgereinigten Probe vorgegangen. Man erhielt den reinen Farbstoffanteil des K/S-Werts des behandelten Baumwollnessels.

Die erhaltenen reinen Farbstoffanteile der K/S-Werte wurden dann im Bereich des Maximums der wellenlängenabhängigen Darstellung der K/S-Werte des vorgefärbten Baumwollnessels ins Verhältnis gesetzt. Hierbei wurde der K/S-Wert des vorgefärbten Baumwollnessels gleich 100% gesetzt. Je höher der K/S-Wert des behandelten Baumwollnessels im Vergleich zum K/S-Wert des vorgefärbten Baumwollnessels war, desto schlechter wurde das Abziehergebnis bewertet.

Bei sehr gutem Abziehergebnis sollte die Probe eine Farbtiefe vergleichbar der verwendeten Baumwollware aufweisen bzw. keine Färbung mehr nachweisbar sein. Die Werte für das Abziehergebnis sind in % Farbtiefe von dem vorgefärbten Baumwollnessel angegeben.

Vergleichsbeispiel V 2.2.2

#### Beispiel 2.2.1

wurde wiederholt, aber Pfropfpolymerisat 1 wurde ersetzt durch Polyvinylpyrrolidon 1 mit einem Molekulargewicht  $M_w$  von 45.000 g/mol und einem K-Wert nach Fikentscher von 31, bestimmt in 1 Gew.-% wässriger Lösung.

Tabelle 2: Versuche mit Abziehmitteln

Beispiel Nr.	Abziehmittel	Farbtiefe	
		vorgefärbtes Baumwollnessel	behandeltes Baumwollnessel
2.2.1	Pfropfpolymerisat 1	100 %	2,3 %
V 2.2.2	Polyvinylpyrrolidon 1	100 %	15,6 %

### 2.3 Anwendungstechnische Prüfung auf die Verwendung als Nachseifmittel

5

2.3.1. Allgemeine Vorschrift zur Herstellung des hydrolysierten Reaktivfarbstoffes

Zur Herstellung der für die Vorfärbung benötigten hydrolysierten Reaktivfarbstoffe/Reaktivfarbstoffmischungen wurden Lösungen mit den in Tabelle 1 angegebenen Mengen der betreffenden handelsüblichen Reaktivfarbstoffe mit 40 ml Natronlauge 38°Be versetzt, mit Wasser auf 1 l aufgefüllt und die Lösung mit  $\text{CaCl}_2$  auf 20° DH (Deutsche Härte) eingestellt. Anschließend wurde innerhalb von 30 min von Raumtemperatur auf 98°C erhitzt. Die so erhältlichen Hydrolysate wurden über eine Zeit von 120 min bei dieser Temperatur gehalten und dann innerhalb von 30 min auf Raumtemperatur abgekühlt. Zur Aufbewahrung wurden die Hydrolysate in braune Glasflaschen abgefüllt. Die Einsatzmengen der verwendeten Farbstoffe für die Hydrolysate H1 bis H8 sind in der Tabelle 3 aufgeführt.

10

15

Die für die Ankersysteme verwendeten Abkürzungen haben folgende Bedeutung:

20 MCT Monochlortriazinanker,  
MFT Monofluortriazinanker,  
DA-MCT Doppelanker-Monochlortriazin und  
VS Vinylsulfonanker.

Tabelle 3: Hydrolysate H1 bis H8

Hydrolysat	H1	H2	H3	H4	H5	H6	H7	H8
Procion Orange H-ER	12,5							
Procion Rot 7B	12,5							
Procion Blau H-ERD	12,5							
Cibacron Gelb LS-R		12,5						
Cibacron Rot LS-6G		12,5						
Cibacron Blau LS-3R		12,5						
Levafix Brilliant Rot E-RN			12,5					
Procion Türkis H-EXL				12,5				
Procion Karminrot H-EXL					12,5			
Procion Smaragd H-EXL						12,5		
Remazol Gelb GR							12,5	
Remazol Brillant Orange 3R							12,5	
Remazol Bril. Blau BB							12,5	
Procion Gelb H-EXL								12,5
Procion Karminrot H-EXL								12,5
Procion Marine H-EXL								12,5
Ankersystem	MCT	DA-MCT	MFT	DA-MCT	DA-MCT	DA-MCT	VS	DA-MCT

### 2.3.2. Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Vorfärbungen mit Hydrolysaten

5

10

15

Die aus Tabelle 3 hervorgehende Menge Farbstoffhydrolysat wurde mit Wasser auf 1 l aufgefüllt und mit  $\text{CaCl}_2$  auf 20° DH eingestellt. Mit einem Foulard (Hersteller Fa. Mathis, Typ Nr. HVF12085) wurden die so verdünnten Hydrolysate auf Baumwoll-Gewebe aufgetragen. Der Anpressdruck der Walzen betrug 2,6 bar. Es resultierte eine Flottenaufnahme von 80%. Die Auftraggeschwindigkeit betrug 2 m/min. Anschließend wurde das Textil bei 125°C in einem Umluftschrank (Hersteller: Fa. Mathis, Typ Nr. LTF89534) bei 125°C 4 min ohne Umluft getrocknet. Die Farbtiefe des so erhaltenen geklotzten Textils wurde mit Hilfe eines Remissionsspektrometers (X-rite CA22) bestimmt und die Berechnung wie oben beschrieben durchgeführt. Das geklotzte, nicht nachgereinigte Textil wird im Folgenden auch als geklotztes Textil bezeichnet.

### 2.3.3. Allgemeine Vorschrift für das Auswaschen des Reaktivfarbstoffes (Versuche V1 bis 60)

5 Die in Tabelle 2 angegebene Einsatzmenge des jeweiligen Nachseifmittels aus Tabelle 2 wurden mit 50 g Kochsalz in 1 l Wasser gelöst und mit  $\text{CaCl}_2$  auf 10° DH eingestellt. 200 ml der so erhaltenen Flotte wurden auf 60°C temperiert. Mit Hilfe von Zitronensäure wurde gegebenenfalls der pH-Wert auf den in Tabelle 5 angegebenen Wert eingestellt. 10 g eines geklotzten Textils wurden in die Flotte gegeben und innerhalb von 10 min auf die in Tabelle 5 angegebene Temperatur aufgeheizt. Man ließ pro Seifbad 15 min einwirken und kühlte dann auf 60°C ab, wobei in den Beispielen, in denen mehrere Seifbäder verwendet wurden, jeweils die Flotte nach dem ersten Seifbad entsorgt und ein neues Seifbad angesetzt wurde. In den Experimenten wurde dazu das jeweils zweite Seifbad mit identischer Das Textil wurde entnommen und mit der Hand ausgedrückt. Anschließend wurde zwei mal mit je 200 ml kaltem Wasser für jeweils 5 Minuten gespült. Anschließend wurde geschleudert und die Probe bei Raumtemperatur getrocknet.

20 Die Auswertung des Nachreinigungseffektes erfolgte wie folgt.

Zur Auswertung wurde von dem geklotzten, getrockneten Textil als Referenz und anschließend dem unbehandelten Textil das Remissionsspektrum mit einem Spektrometer (X-rite CA22) aufgenommen. Für beide Textilien wurden die K/S-Werte nach Kubelka-Munk berechnet. Anschließend wurden die K/S-Werte des unbehandelten Textils von dem geklotzten, getrockneten Textil abgezogen, um den reinen Farbstoffanteil des K/S-Werts des geklotzten, getrockneten Textils zu erhalten.

30 Analog wurde mit der nachgereinigten Probe vorgegangen. Man erhielt den reinen Farbstoffanteil des K/S-Werts des nachgereinigten Textils.

35 Die erhaltenen reinen Farbstoffanteile der K/S-Werte wurden dann im Bereich des Maximums der wellenlängenabhängigen Darstellung der K/S-Werte des geklotzten, getrockneten Textils ins Verhältnis gesetzt. Hierbei wurde der K/S-Wert des geklotzten, getrockneten Textils gleich 100% gesetzt. Je höher der K/S-Wert des nachgereinigten Textils im Vergleich zum nicht nachgereinigten geklotzten, getrockneten Textil war, desto schlechter wurde der Nachseifeffekt bewertet.

Als Nachseifmittel wurden die in der folgenden Tabelle 4 angegebenen Substanzen bzw. Mischungen S1 bis S8 verwendet.

Tabelle 4: Zusammensetzung der erfindungsgemäßen Nachseifmittel S2 bis S7 und des Vergleichs-Nachseifmittels S1

Nachseifmittel	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
Polyacrylsäure	100						
1-Hydroxymethylidenbisphosphonsäure			25	10	31,5		
Copolymerisat 1		100					
Pfropfpolymerisat 1			25	10	35	35	100
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_{25}\text{-OH}$			2,5	2,5	3,5		
Wasser			47,5	77,5	30	65	

Bei der für das in Vergleichsbeispielen verwendete Nachseifmittel S1 eingesetzten Polyacrylsäure handelt es sich um mit NaOH neutralisierte Polyacrylsäure mit einem  $M_w$  von 70.000 g, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie; pH-Wert 8,5, als 45 Gew.-% wässrige Lösung. In den Vergleichsbeispielen V2, V4, V6 und V8 wurden Nachseifmittel-freie Seifbäder verwendet, d.h. die Behandlung des geklotzten Textils wurde mit heißem Wasser bei dem angegebenen pH-Wert durchgeführt.

10

Bei  $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{-(OCH}_2\text{CH}_2\text{)}_{25}\text{-OH}$  handelt es sich um mit Ethylenoxid ethoxyliertes Hexadecanol, hergestellt nach der folgenden Vorschrift:

15

242 g Stearylalkohol und 0,1 mol KOH-Schuppen wurden bei einer Temperatur von 100°C und einem Druck von 1 mbar in einer Zeit von 2 Stunden im Autoklaven entwässert, mit Stickstoff entspannt und 3 mal mit Stickstoff gespült und anschließend auf 130°C im Autoklaven erhitzt. Nach Erreichen der Temperatur wurden innerhalb von 3 h 20 min 1100 g Ethylenoxid kontinuierlich zudosiert bei einem Druck von bis zu 6,1 bar. Nach vollständiger Zugabe ließ man abreagieren, bis Druckkonstanz erreicht war. Anschließend wurde auf 100°C abgekühlt.

20

Tabelle 5: Erfindungsgemäße Nachseifbeispiele und Vergleichsbeispiele

Beispiel	V1	V2	V3	V4	V5	V6	V7	V8	9	10
Hydrolysat Nr.	H3	H3	H5	H5	H3	H3	H5	H5	H3	H5
Einsatzmenge Hydrolysat [g]	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25 5	1,25
Farbtiefe geklotztes Textil	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Nachseifmittel	S1	ohne	S1	ohne	S1	ohne	S1	ohne	S2	S2
Einsatzmenge Nachseifmittel [g/l]	2	-	2	-	2	-	2	-	2	2
Anzahl Seifbäder	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Temperatur Seifbad/Seifbäder [°C]	98	98	98	98	98	98	98	98	98	98
pH-Wert	6,5	6,5	6,5	6,5	11	11	11	11	6,5	6,5
Einwirkzeit [min]	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
NaCl-Gehalt Seifbad [g/l]	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Farbtiefe nachgereinigte Probe	13,5	13,6	34,2	41,3	6,0	4,7	12,7	12,9	0,2	0,2

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Beispiel	11	12	V13	V14	15	16	17	18	19
Hydrolysat Nr.	H3	H5	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1
Einsatzmenge Hydrolysat [g]	1,25	1,25	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75
Farbtiefe geklotztes Textil	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Nachseifmittel	S2	S2	S1	S1	S3	S3	S4	S4	S5
Einsatzmenge Nachseifmittel [g/l]	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Anzahl Seifbäder	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Temperatur Seifbad/Seifbäder [°C]	98	98	98	98	98	98	98	98	98
pH-Wert	11	11	6,5	11	6,5	11	6,5	11	6,5
Einwirkzeit [min]	15	15	15	15	15	15	15	15	15
NaCl-Gehalt Seifbad [g/l]	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Farbtiefe nachgereinigte Probe	0,22	0,04	19,02	17,36	1,7	1,57	7,89	3,07	1,15

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Beispiel	20	21	22	23	24	V25	V26	V27	28	29
Hydrolysat Nr.	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1
Einsatzmenge Hydrolysat [g]	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75
Farbtiefe geklotztes Textil	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Nachseifmittel	S5	S6	S6	S7	S7	S1	S1	S1	S5	S5
Einsatzmenge Nachseifmittel [g/l]	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Anzahl Seifbäder	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Temperatur Seifbad/Seifbäder [°C]	98	98	98	98	98	98	80	60	98	80
pH-Wert	11	6,5	11	6,5	11	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Einwirkzeit [min]	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
NaCl-Gehalt Seifbad [g/l]	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Farbtiefe nachgereinigte Probe	0,3	1,79	0,81	0,2	0,1	19,5	20,5	26,4	1,07	2,02

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Beispiel	30	V31	V32	V33	34	35	V37	V38	V39	36
Hydrolysat Nr.	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1
Einsatzmenge Hydrolysat [g]	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75
Farbtiefe geklotztes Textil	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Nachseifmittel	S5	S1	S1	S1	S5	S5	S5	S5	S5	S5
Einsatzmenge Nachseifmittel [g/l]	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Anzahl Seifbäder	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Temperatur Seifbad/Seifbäder [°C]	60	98	80	60	98	80	98	80	60	60
pH-Wert	6,5	11	11	11	11	11	6,5	6,5	6,5	11
Einwirkzeit [min]	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
NaCl-Gehalt Seifbad [g/l]	10	10	10	10	10	10	30	30	30	10
Farbtiefe nachgereinigte Probe	1,80	20,7	21,8	28,8	0,41	1,66	47,5	46,7	55,7	1,96

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Beispiel	40	41	42	V43	V44	V45	46	47	48	V49	V50
Hydrolysat Nr.	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1
Einsatzmenge Hydrolysat [g]	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75
Farbtiefe geklotztes Textil	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Nachseifmittel	S5	S5	S5	S1	S1	S1	S5	S5	S5	S1	S1
Einsatzmenge Nachseifmittel [g/l]	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Anzahl Seifbäder	1	1	1	2	2	2	2	2	2	1	1
Temperatur Seifbad/Seifbäder [°C]	98	80	60	98	80	60	98	80	60	98	80
pH-Wert	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	11	11
Einwirkzeit [min]	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
NaCl-Gehalt Seifbad [g/l]	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Farbtiefe nachgereinigte Probe	15,3	16,1	16,1	33,7	38,6	47,6	3,5	5,8	6,2	45,2	57,6

Tabelle 5 (Fortsetzung)

Beispiel	V51	52	53	54	V55	V56	V57	58	59	60
Hydrolysat Nr.	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1	H1
Einsatzmenge Hydrolysat [g]	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75	3,75
Farbtiefe geklotztes Textil	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Nachseifmittel	S1	S5	S5	S5	S1	S1	S1	S5	S5	S5
Einsatzmenge Nachseifmittel [g/l]	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Anzahl Seifbäder	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Temperatur Seifbad/Seifbäder [°C]	60	98	80	60	98	80	60	98	80	60
pH-Wert	11	11	11	11	11	11	11	11	11	11
Einwirkzeit [min]	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
NaCl-Gehalt Seifbad [g/l]	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
Farbtiefe nachgereinigte Probe	49,0	12,2	14,2	12,1	35,7	38,2	43,9	2,8	4,7	5,6

## 2.3.4. Textildruck

5

Es wurden Druckpasten D1 bis D8 hergestellt, indem 80 g des Aliginates Manutex F 700), 10 g p-Nitrosulfonsäure Na-Salz, 100 g Harnstoff und 25 g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und 5 g Natriumhexametaphosphat zur Wasserenthärtung und 20 g Farbstoffhydrolysat nach Tabelle 1 zu einer Druckpaste verrührt wurden. Die so erhältlichen Druckpasten D1 bis

10

Jeweils eine Druckpaste D1 bis D8 wurde auf einem MBK Flachfilmdrucktisch mit Magnettrakelsystem (Rakeldurchmesser 10 mm; 12 m/min; Zug 6) mittels einer Flachschablone (Gaze E50-55) auf 100%igem Baumwollgewebe abgedruckt. Anschließend wurde in einem Umluftschrank (Fa. Mathis) bei 80°C bis zur vollständigen Trockenheit des Druckes getrocknet.

15

Die Drucke wurden danach in einem Labordämpfer (Fa. Mathis, Labor HT-Dämpfer Mathis GD) bei 102°C während 10 min in mit Wasserdampf gesättigter Atmosphäre fixiert. Nach den Dämpfen wurden die Druckmuster der Nachseifung zugeführt.

#### 2.3.5. Nachseifversuche

5

Die in Tabelle 3 angegebene Menge Nachseifmittel aus Tabelle 2 wurden mit 50 g Kochsalz in 1 l Wasser gelöst und mit  $\text{CaCl}_2$  auf 10° DH eingestellt. 200 ml der so erhaltenen Flotte wurden auf 60°C temperiert. Mit Hilfe von Zitronensäure wurde gegebenenfalls der pH-Wert auf den in Tabelle 3 angegebenen Wert eingestellt. 10 g eines bedruckten Textils wurden in die Flotte gegeben und innerhalb von 10 min auf die in Tabelle 3 angegebene Temperatur aufgeheizt. Man ließ pro Seifbad 15 min einwirken und kühlte dann auf 60°C ab, wobei in den Beispielen, in denen mehrere Seifbäder verwendet wurden, jeweils die Flotte nach dem ersten Seifbad entsorgt und ein neues Seifbad angesetzt wurde. In den Experimenten wurde dazu das jeweils zweite Seifbad mit identischer Zusammensetzung eingesetzt. Das Textil wurde entnommen und mit der Hand ausgedrückt. Anschließend wurde zwei mal mit je 200 ml kaltem Wasser für jeweils 5 Minuten gespült. Anschließend wurde geschleudert und die Probe bei Raumtemperatur getrocknet.

10

15

20 Die Auswertung des Nachreinigungseffektes erfolgte wie folgt.

Zur Auswertung wurde von dem bedruckten, getrockneten Textil als Referenz und anschließend dem unbehandelten Textil das Remissionsspektrum mit einem Spektrometer (X-rite CA22) aufgenommen. Für beide wurden die K/S-Werte nach Kubelka-Munk berechnet. Anschließend wurden die K/S-Werte des unbehandelten Textils von dem bedruckten, getrockneten Textil abgezogen, um den reinen Farbstoffanteil des K/S-Werts des bedruckten, getrockneten Textils zu erhalten.

25

30 Analog wurde mit der nachgereinigten Probe vorgegangen. Man erhielt den reinen Farbstoffanteil des K/S-Werts des nachgereinigten Textils.

Die erhaltenen reinen Farbstoffanteile der K/S-Werte wurden dann im Bereich des Maximums der wellenlängenabhängigen Darstellung der K/S-Werte des bedruckten, getrockneten Textils ins Verhältnis gesetzt. Hierbei wurde der K/S-Wert des bedruckten, getrockneten Textils gleich 100% gesetzt. Je höher der K/S-Wert des nachgereinigten Textils im Vergleich zum nicht nachgereinigten bedruckten, getrockneten Textil war, desto schlechter wurde der Nachseifeffekt bewertet.

35

40 Als Nachseifmittel wurden die in der folgenden Tabelle 4 angegebenen Substanzen bzw. Mischungen S1 bis S8 verwendet.

Tabelle 6: Erfindungsgemäße Nachreinigungsbeispiele und Vergleichsbeispiele

	V61	V62	V63	64	65	66	67
Hydrolysat Nr	H5	H5	H5	H5	H5	H5	H5
Einsatzmenge Hydrolysat [g/l]	20	20	20	20	20	20	20
Farbtiefe bedrucktes Textil %	100	100	100	100	100	100	100
Nachseifmittel		S1	S1	S7	S5	S5	S5
Anzahl Seifbäder	1	1	1	1	1	1	1
Temperatur Seifbad / Seifbäder [°C]	98	98	98	98	98	98	98
Einsatzmenge Seifmittel [g/l]		1	2	1	1	2	1
pH-Wert	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
Einwirkzeit [min]	10	10	10	10	10	10	10
NaCl-Gehalt Seifbad [g/l]	-	-	-	-	-	-	15
K/S-Wert nachgereinigte Probe	0,38	0,43	0,50	0,02	0,04	0,02	0,05

## Patentansprüche

1. Verwendung von Copolymerisaten, die mindestens 2 monoethylenisch ungesättigte Monomere B1 und B2 einpolymerisiert enthalten, wobei B1 und B2 jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten, als Hilfsmittel für die Textilfärberei und den Textildruck.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Hilfsmittel für die Textilfärberei gewählt werden aus der Gruppe der Abziehmittel, der Gruppe der Egalisierungsmittel und der Gruppe der Nachseifmittel.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei mindestens einem Copolymerisat um ein Pfropfpolymerisat handelt.
4. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein Pfropfpolymerisat aufgebaut ist aus  
einer polymeren Pfropfgrundlage A, die keine monoethylenisch ungesättigten Einheiten aufweist, und  
polymeren Seitenketten B, gebildet aus Copolymeren von mindestens zwei monoethylenisch ungesättigten Monomeren B1 und B2, die jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten, und optional weiteren Comonomeren B3.
5. Verwendung nach Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Seitenketten B am Pfropfpolymerisat größer ist als 35 Gew.-%.
6. Verwendung nach einem der Ansprüche 3 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der polymeren Pfropfgrundlage A um einen Polyether handelt.
7. Hilfsmittel für die Textilfärberei und den Textildruck nach einem der Ansprüche 1 bis 6.
8. Abziehmittel, enthaltend mindestens ein Copolymerisat, welches mindestens 2 monoethylenisch ungesättigte Monomere B1 und B2 einpolymerisiert enthält, wobei B1 und B2 jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten.
9. Abziehmittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Copolymerisat um ein Pfropfpolymerisat handelt.

- 5 10. Verfahren zum Abziehen von Fehlfärbungen von textilen Materialien, dadurch gekennzeichnet, dass man als Abziehmittel mindestens ein Copolymerisat einsetzt, welches mindestens 2 monoethylenisch ungesättigte Monomere B1 und B2 einpolymerisiert enthält, wobei B1 und B2 jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten.
- 10 11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei mindestens einem Copolymerisat um ein Ppropfpolymerisat handelt.
- 15 12. Egalisierungsmittel enthaltend mindestens ein Copolymerisat, welches mindestens 2 mono-ethylenisch ungesättigte Monomere B1 und B2 einpolymerisiert enthält, wobei B1 und B2 jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten.
- 20 13. Egalisierungsmittel nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei mindestens einem Copolymerisat um ein Ppropfpolymerisat handelt.
- 25 14. Verfahren zum Egalisieren von Färbungen von textilen Materialien, dadurch gekennzeichnet, dass man als Egalisierungsmittel mindestens ein Copolymerisat einsetzt, welches mindestens 2 monoethylenisch ungesättigte Monomere B1 und B2 einpolymerisiert enthält, wobei B1 und B2 jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten.
- 30 15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei mindestens einem Copolymerisat um ein Ppropfpolymerisat handelt.
16. Nachseifmittel, enthaltend mindestens ein Copolymerisat, das mindestens 2 monoethylenisch ungesättigte Monomere B1 und B2 einpolymerisiert enthält, die jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten.
- 35 17. Nachseifmittel nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei mindestens einem Copolymerisat um ein Ppropfpolymerisat handelt.
18. Verfahren zum Nachreinigen von gefärbtem oder bedruckten Textil, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens ein Copolymerisat einsetzt, das mindestens 2 monoethylenisch ungesättigte Monomere B1 und B2 einpolymerisiert enthält, die jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei mindestens einem Copolymerisat um ein Ppropfpolymerisat handelt.
20. Verfahren nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens ein  
5 Ppropfpolymerisat aufgebaut ist aus
- einer polymeren Ppropfgrundlage A, die keine monoethylenisch ungesättigten Einheiten aufweist, und
- 10 polymeren Seitenketten B, gebildet aus Copolymeren von mindestens zwei monoethylenisch ungesättigten Monomeren B1 und B2, die jeweils mindestens einen stickstoffhaltigen Heterocyclus enthalten, und optional weiteren Comonomeren B3.
- 15 21. Verfahren nach Anspruch 19 oder 20, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil der Seitenketten B am Propfpolymerisat größer ist als 35 Gew.-%.
22. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der polymeren Ppropfgrundlage A um einen Polyether handelt.
- 20 23. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 22, dadurch gekennzeichnet, dass man zusätzlich mindestens eine weitere Komponente einsetzt, ausgewählt aus Komplexbildnern und nicht-ionischen Tensiden.
- 25 24. Verfahren nach einem der Ansprüche 18 bis 23, dadurch gekennzeichnet, dass man bei schwach sauren bis neutralen pH-Wert arbeitet.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 03/13463

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 D06P1/52 D06P1/60 D06P5/08 D06P5/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 D06P C11D C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 100 36 713 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 17 May 2001 (2001-05-17) column 1, line 56 - column 2, line 56 column 7, line 58 - line 66 example 2	1-9, 12, 13, 16, 17
X	US 3 097 046 A (CLONINGER LAMAR C ET AL) 9 July 1963 (1963-07-09) column 1, line 11 - line 15 column 6, line 35 - line 42	1, 2, 7, 8, 12, 14, 16
X	US 3 097 048 A (AXELSON ROBERT J ET AL) 9 July 1963 (1963-07-09) column 1, line 11 - line 15 column 4, line 70 - column 5, line 2 ----- -/--	1, 2, 7, 8, 10, 12, 16

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

\*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

\*E\* earlier document but published on or after the international filing date

\*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

\*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

\*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

\*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

\*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

\*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

\*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 April 2004

Date of mailing of the international search report

07/05/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Fiocco, M

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/13463

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 879 916 A (CIBA GEIGY AG) 25 November 1998 (1998-11-25) page 2, line 17 - line 40 example 8	1,7,8, 12,16
X,P	WO 03/042262 A (MUELLER CHRISTINE ; BASF AG (DE); OSWALD ANKE (DE); BAUM PIA (DE); POT) 22 May 2003 (2003-05-22) page 2, line 10 - line 21 examples	7-9,12, 13,16,17
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198649 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1986-322487 XP002277524 & JP 61 239090 A (KAO CORP) 24 October 1986 (1986-10-24) abstract	1,2,7, 16-24

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/13463

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 10036713	A	17-05-2001	DE 10036713 A1 JP 2001106743 A US 6447696 B1	17-05-2001 17-04-2001 10-09-2002
US 3097046	A	09-07-1963	GB 922672 A	03-04-1963
US 3097048	A	09-07-1963	GB 959331 A	27-05-1964
EP 0879916	A	25-11-1998	CA 2237924 A1 CN 1199794 A DE 59808788 D1 EP 0879916 A2 JP 10325084 A US 5948125 A	20-11-1998 25-11-1998 31-07-2003 25-11-1998 08-12-1998 07-09-1999
WO 03042262	A	22-05-2003	DE 10156135 A1 WO 03042262 A2	05-06-2003 22-05-2003
JP 61239090	A	24-10-1986	JP 1853906 C JP 5061395 B	07-07-1994 06-09-1993

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13463

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 D06P1/52 D06P1/60 D06P5/08 D06P5/13

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 D06P C11D C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 100 36 713 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 17. Mai 2001 (2001-05-17) Spalte 1, Zeile 56 - Spalte 2, Zeile 56 Spalte 7, Zeile 58 - Zeile 66 Beispiel 2	1-9, 12, 13, 16, 17
X	US 3 097 046 A (CLONINGER LAMAR C ET AL) 9. Juli 1963 (1963-07-09) Spalte 1, Zeile 11 - Zeile 15 Spalte 6, Zeile 35 - Zeile 42	1, 2, 7, 8, 12, 14, 16
X	US 3 097 048 A (AXELSON ROBERT J ET AL) 9. Juli 1963 (1963-07-09) Spalte 1, Zeile 11 - Zeile 15 Spalte 4, Zeile 70 - Spalte 5, Zeile 2	1, 2, 7, 8, 10, 12, 16
	-/-	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*&\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. April 2004

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

07/05/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Fiocco, M

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13463

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 879 916 A (CIBA GEIGY AG) 25. November 1998 (1998-11-25) Seite 2, Zeile 17 - Zeile 40 Beispiel 8 -----	1,7,8, 12,16
X,P	WO 03/042262 A (MUELLER CHRISTINE ; BASF AG (DE); OSWALD ANKE (DE); BAUM PIA (DE); POT) 22. Mai 2003 (2003-05-22) Seite 2, Zeile 10 - Zeile 21 Beispiele -----	7-9,12, 13,16,17
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 198649 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1986-322487 XP002277524 & JP 61 239090 A (KAO CORP) 24. Oktober 1986 (1986-10-24) Zusammenfassung -----	1,2,7, 16-24

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/13463

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 10036713	A	17-05-2001	DE	10036713 A1	17-05-2001
			JP	2001106743 A	17-04-2001
			US	6447696 B1	10-09-2002
US 3097046	A	09-07-1963	GB	922672 A	03-04-1963
US 3097048	A	09-07-1963	GB	959331 A	27-05-1964
EP 0879916	A	25-11-1998	CA	2237924 A1	20-11-1998
			CN	1199794 A	25-11-1998
			DE	59808788 D1	31-07-2003
			EP	0879916 A2	25-11-1998
			JP	10325084 A	08-12-1998
			US	5948125 A	07-09-1999
WO 03042262	A	22-05-2003	DE	10156135 A1	05-06-2003
			WO	03042262 A2	22-05-2003
JP 61239090	A	24-10-1986	JP	1853906 C	07-07-1994
			JP	5061395 B	06-09-1993